Über einige

Hydrazin- und Merkaptan- Abkömmlinge

und

deren Bedeutung für die Analyse organischer Stoffe.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

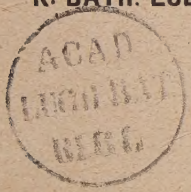
Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät (Sektion II)

der

K. BAYR. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT ZU MÜNCHEN



vorgelegt am 5. März 1906

von

Alfred Schaeffer

aus Eranitz (Ob.-Schlesien).

WÜRZBURG

C. J. Beckers Universitäts-Buchdruckerei

1906.

Meiner lieben Mutter

und dem Andenken

meines unvergesslichen Vaters

gewidmet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Geheimrat Prof. *Ad. v. Baeyer*, Hofrat Prof. *Alb. Hilger* (†) und Geheimrat Prof. *Theod. Paul* für das Interesse, das sie meinem Studium jederzeit entgegenbrachten, bestens zu danken. Besonders möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Dr. *B. Pfyl*, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung vorliegende Arbeit entstand, meinen Dank aussprechen.

Theoretischer Teil.

Die Erkennung und Abscheidung von Aldehyden und Ketonen und den dazu gehörigen Zuckerarten spielt in der angewandten Chemie und zwar speziell in der Pharmazie und in der Nahrungsmittel-Chemie eine grosse Rolle. Ich möchte hier nur an die Erkennung und quantitative Bestimmung von Aldehyden und Ketonen in den ätherischen Ölen und damit an die Wertbestimmung dieser Öle erinnern, ferner an die schnelle Identifizierung von in der pharmazeutischen Praxis sehr wichtigen Aldehyden, wie des Chloralhydrates oder des Formaldehydes und dann vor allem an die bisher ungelöste Frage der quantitativen Abscheidung der Zuckerarten aus wässeriger Lösung.

Bei der Untersuchung organischer Stoffe wird es sich in der analytischen Praxis darum handeln

I. qualitativ festzustellen ob sie ein Aldehyd oder Keton enthalten, (z. B. ob in einer Flüssigkeit Zucker enthalten ist).

II. Eine quantitative Bestimmung des betreffenden Aldehydes oder Ketons auszuführen (z. B. Furfurol quantitativ zu bestimmen zur Ermittlung der vorhandenen Pentosenmenge) und

III. eine Reinigung resp. Isolierung und Identifizierung des Aldehydes oder Ketons durch Darstellung kristallisierender Derivate zu erzielen. (Z. B. Abscheidung und Reindarstellung von hydroaromatischen Ketonen aus den ätherischen Ölen).

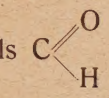
ad I. Die Anzahl der in der Praxis gebräuchlichen Reaktionen zum qualitativen Nachweise eines Aldehydes oder Ketons und zu dem von Aldehyden allein zum Unterschiede von Ketonen ist verhältnismässig gering:

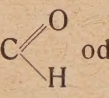
A. Reaktionen auf Aldehyde und Ketone.

a) Die in ihrer Ausführung einfache Phenylhydrazinreaktion[1]) leidet an verschiedenen Mängeln, die Fischer in der Originalabhandlung selbst angibt. So sind die entstehenden Hydrazone häufig Öle, die nicht zur Kristallisation zu bringen sind, wie z. B. die Hydrazone des Acet- Propyl- Butyl- Valer- Oenanthaldehydes. Auch viele Ketone geben ölige Phenylhydrazone, die teilweise sehr leicht verschmieren, wie die der hydroaromatischen Ketone. Es ist leicht einzusehen, dass aus diesem Grunde der Nachweis von solchen Aldehyden und Ketonen, die sich in Wasser nicht lösen, also selbst Öle bilden, unmöglich sein wird, wenn man sich nicht der umständlichen Reinigung uud Analyse der entstehenden öligen Produkte unterziehen will. Reagiert man mit derartigen wasserunlöslichen Aldehyden in alkoholischer

[1]) *E. Fischer* B. 17, 572.

oder alkoholisch-wässeriger Lösung, dann bleiben die entstehenden Hydrazone selbst häufig in Lösung.

b) Nitroprussidnatrium-Reaktion (Reagens von Legal)[1]). Die Reaktion tritt bei Aldehyden und Ketonen der Fettreihe nur dann ein, wenn mit der Karbonylgruppe unmittelbar wenigstens eine nur aus C und H bestehende Gruppe verbunden ist. Auch versagt die Reaktion, wenn mit aromatischen Radikalen keine andere Gruppe als  oder C = O verbunden ist, also bei vielen wichtigen Aldehyden und Ketonen. o-Aldehydsäuren[2]) geben die Reaktion ebenfalls nicht.

c) m-Phenylendiaminreaktion[3]). Mit gemischten Ketonen und Ketonsäuren tritt die für diese Reaktion typische grünliche Fluorescenz nicht auf, auch darf die  oder C = O-Gruppe nicht mit einer vollständig substituierten Kohlenwasserstoffgruppe verbunden sein.

B. Spezial-Reaktionen auf Aldehyde.

a) Silberspiegelreaktion[4]). Die Reaktion geben ausser Aldehyden auch aromatische Amine,

---

[1]) *Bittó*, Ann. 267, 372. — Ann. 269, 377.
[2]) *Wegscheider*, M. 17, 111.
[3]) *Bittó*, Z. annal. Ch. 36, 370.
[4]) *Tollens*, B. 14, 1950. — B. 15, 1635, 1828.

Alkaloïde und mehrwertige Phenole [1][2]). Auch Alkylenoxyde reduzieren die *Tollens*che Lösung, ebenso fast alle Ketone in der Wärme.

b) Fuchsinschweflige Säure. Die Reaktion tritt bei Chloralhydrat und den Zuckerarten nicht ein[3]). Aceton gibt die Reaktion und schwach auch Methyl- und Äthylalkohol[4]). Acetophenon reagiert ebenfalls[5]). Nach *Bittó*[6]) tritt die Reaktion auch bei Aceton, Methylpropyl, — Methylhexyl-, Methylnonyl-Keton ein.

c) Diazobenzolsulfosäure[7]). Nach den Angaben des Verfassers gibt Chloral und Benzoïn die Reaktion nicht und sie wurde vom Verfasser überhaupt nur beim Acet-, Valer-, Oenanth-, Benzaldehyd, Furfurol und Glyoxal geprüft. Schwer sind auch die dunkelroten Färbungen, welche Aceton und Acetessigäther geben von der charakteristischen Färbung bei der Aldehydreaktion zu unterscheiden. Phenol, Resorcin und Brenzcatechin geben mit Diazobenzolsulfosäure durch Kupplung Farbstoffe, deren Farbe der, welche mit Aldehyden entsteht, sehr ähnlich ist und soll nach dem Verfasser durch Zusatz von überschüssigem Alkali die Farbstoffbildung verhindert werden.

---

[1]) *Tombeck*, Ann. chim. phys. (7). 21, 383.
[2]) *Morgan* u. *Micklethwait*, Soc. Ind. 21, 1373.
[3]) *Caro* u. *V. Meyer*, B. 13, 2343. Anm.
[4]) *Schmidt*, B. 14, 1848.
[5]) *Tiemann*, B. 14. I. 79.
[6]) Z. annal. Ch. 36. 375.
[7]) *E. Fischer*, B. 16, 657.

d) Alkoholische Pyrrollösung gibt nach *Ant. Ihl*[1]) bei Gegenwart von Salzsäure mit Aldehyden eine intensive Rotfärbung. Diese Reaktion ist noch wenig nachgeprüft.

Von den übrigen zum qualitativen Nachweise von Aldehyden vorgeschlagenen Reaktionen seien noch die Nitroxylreaktion von *Angeli* und *Rimini*[2]) von *Piloty*[3]) durch Entdeckung der Benzsulfhydroxamsäure verbessert und die *Doebner*sche Reaktion[4]) erwähnt, die in ihrer Ausführung so kompliziert und so wenig empfindlich sind, dass sie für die Praxis nicht in Betracht kommen können. Dasselbe gilt für die Addition von Zinkalkylen an Aldehyde und nachherige Spaltung mit Wasser zu sekundären Alkoholen[5]).

ad II. Bei den gebräuchlichen quantitativen Methoden zur Bestimmung der C = O-Gruppe können wir zwischen solchen Methoden unterscheiden, bei welchen ein Derivat des Aldehydes oder Ketons direkt zur Wägung gelangt und solchen, bei denen man ein Reagens, das mit der C = O-Gruppe quantitativ reagiert im Überschusse zur Einwirkung bringt und die Menge des unverbrauchten Reagenses oder ein Zersetzungsprodukt desselben bestimmt.

A. Quantitative Methoden auf direkter Wägung der Derivate der C = O haltigen Substanz beruhend.

a) Hierher ist eigentlich nur die Methode von *Hanus*[6]) zu rechnen, die speziell für die quan-

[1]) Ch. Ztg. 14, 1571. [2]) Gazz. 26. II. 17.
[3]) B. 29, 1559.
[4]) B. 27, 352.
[5]) *Wagner*, Ann. 181, 261. — B. 14, 2556. — B. 10, 714.
[6]) Z. Unters. v. Nahrungs- u. Genussmitteln 3, 531.

titative Bestimmung des Vanillins ausgearbeitet ist und auf der quantitativen Fällung der C = O haltigen Substanz mit β-Naphtylhydrazin oder p-Bromphenylhydrazin beruht. Zu diesen Fällungen eignet sich nach *Curtius* und *Reinke*[1]) auch das m-Nitrobenzhydrazid.

B. Quantitative indirekte Methoden.

1. Zur Bestimmung von Aldehyden und Ketonen.

a) Methode von *Strache*[2]) Bei dieser Methode lässt man überschüssiges Phenylhydrazin auf den C = O haltigen Körper einwirken und bestimmt die Menge des unverbrauchten Phenylhydrazins durch Oxydation mit *Fehling*scher Lösung und Ermittlung der hierbei entwickelten Stickstoffmenge.

b) Methode von *Petrenko-Kritschenko* und Lord *Kipanidze*[3]). Die Autoren gründeten das Verfahren auf der Beobachtung, dass in verdünnten Lösungen Oxime sich mit Säuren nicht verbinden. Sie lassen einen Überschuss von Hydroxylamin auf das Aldehyd oder Keton einwirken und titrieren das unverbrauchte Hydroxylamin unter Anwendung von Methylorange als Indikator.

---

[1]) B. d. deutsch. botan. Gesell. 15, 201.

[2]) M. 12, 524. — M. 13, 299.

[3]) B. 34, 1702.

2. Zur Bestimmung von Aldehyden.

a) Methode von *Ripper*. Man lässt überschüssige Alkalibisulfitlösung auf das Aldehyd einwirken und ermittelt jodometrisch die Menge des unverbrauchten Bisulfits. Die Anwendung dieser Methode ist eine beschränkte, da sie nur dann brauchbar ist, wenn das Aldehyd sich in Wasser oder höchstens 5% Alkohol löst.

b) *Blank* und *Finkenbeiner*[1]) titrieren Aldehyde mit Wasserstoffsuperoxyd.

c) Endlich sind hierher noch alle die Methoden zu rechnen, bei denen das Aldehyd durch alkalische Kupferlösung oxydiert und entweder das abgeschiedene einwertige Kupfer, oder das unverbrauchte zweiwertige Kupfer quantitativ bestimmt wird. Diese Methoden finden allerdings fast ausschliesslich zur quantitativen Zuckerbestimmung Anwendung.

ad III. Die hierher gehörigen Reaktionen sind Kondensations- oder Additionsreaktionen.

A. Reagentien zur kristallinischen Abscheidung von Aldehyden und Ketonen.

a) Substituierte Phenylhydrazine.

α) p-Bromphenylhydrazin. *Tiemann* und *Krüger*[2]) stellten speziell das entsprechende Ionon und Iron-Hydrazon her, *E. Fischer*[3]) das der Ribose und Arabinose.

---

[1]) B. 31, 2979.
[2]) B. 28, 1755.
[3]) B. 24, 4221.

β) p-Nitrophenylhydrazin gibt nach *Bamberger*[1]) *Hyde*[2]), *Wohl* und *Neuberg*[3]) und *Neuberg*[4]) besonders gut kristallisierende Hydrazone.

γ) as-Methylphenylhydrazin empfiehlt *Neuberg*[5]) besonders für die Abscheidung der Ketosen.

δ) Das Benzylphenylhydrazin[6]) und das Diphenylhydrazin[7]) ist hauptsächlich in der Zuckerreihe mit gutem Erfolge angewandt worden, da die mit Zuckern entstehenden Hydrazone sehr gut kristallisieren.

Seltner finden noch: Di- tri- tetrabrom, p- Jod- und m-Dijodphenylhydrazin Anwendung.

b) β-Naphtylhydrazin. Die Naphtylhydrazone der Zucker[8])[9]) zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit und Kristallisationsfähigkeit aus.

c) Hydroxylamin. Dieses wird zur Bildung von Oximen[10]) entweder als freies Hydroxylamin, als salzsaures Salz, als hydroxylaminmonosulfosaures Kali[11]) oder als Zinkchloridbihydroxylamin[13]) zur Einwirkung gebracht.

---

[1]) B. 32, 1804.
[2]) B. 32, 1810.
[3]) B. 33, 3095.
[4]) B. 32, 3385.
[5]) B. 35, 959, 2626.
[6]) Minnuni Gazz. 22. (2). 219. — *Ruff* und *Ollendorf* B. 32. 3235. *Hilger* und *Rothenfusser* B. 35. 1843.
[7]) B. 33. 2245.
[8]) *Van Eckenstein* u. *Lobry de Bruyn* Rec. 15, 97, 225.
[9]) *Hilger* u. *Rothenfusser* B. 35, 1841. Anm. — B. 35, 4444.
[10]) *V. Meyer* und *Janny* B. 15, 1324, 1525. — *Janny* B. 15, 2778. B. 16, 170.
[11]) *Kostanecki*, B. 22, 1344.
[12]) Crismer Bull. (3). 3. 114.

d) Mit Semikarbazid geben die Aldehyde und Ketone Semikarbazone[1]). Dieses Reagens eignet sich besonders zur Abscheidung der Ketone in der hydroaromatischen Reihe.

e) Mit Amidoguanidin kondensieren sich die Ketone gut, auch sind Amidoguanidinderivate der Zucker[2]) und Chinone[3]) hergestellt worden.

f) Semioxamazid geben *Kerp* und *Unger*[4]) als geeignet zur Identifizierung von Aldehyden an.

g) Benzhydrazid und Nitrobenzhydrazid sollen speziell mit Aldehyden und mit Zuckern[5]) sehr schwer lösliche Verbindungen geben.

h) p-Amidodimethylanilin, *Calm*[6]), *Nuth*[7]) und *Naar*[8]) stellten Kondensationsprodukte mit Aldehyden, *Vogtherr*[9]) solche mit Ketonen her.

B. Reagentien die spez. zur Abscheidung von Aldehyden angewandt werden.

a) Alkalibisulfit wird von den Aldehyden addiert, wobei sich kristallisierende Salze von Oxysulfonsäuren bilden.

b) Ammoniak gibt mit den Aldehyden der Fettreihe kristallisierte Aldehydammoniakverbind-

---

[1]) *Baeyer*, B. 27, 1918.
[2]) *Wolff*, B. 27, 971. — B. 28, 2613.
[3]) *Thiele*, Ann. 302, 312.
[4]) B. 30, 585.
[5]) *Wolff*, B. 28, 161.
[6]) B. 17, 2938.
[7]) B. 18, 573.
[8]) B. 27, 635.
[9]) B. 24, 244.

ungen [1]) mit den aromatischen Aldehyden die sogen. Hydramide.

c) Brenzkatechin-, Resorcin-, Hydrochinon-Kohlensäurehydrazide kondensieren sich nach *Einhorn* [2]) nur mit Aldehyden.

Aus dieser Zusammenfassung geht hervor, dass bisher weder ein durchgehendes Reagens auf Aldehyde und Ketone noch ein einwandfreies auf Aldehyde allein existiert und dass ferner auf dem Gebiete der quantitativen Abscheidung von Aldehyden und Ketonen noch sehr wenig positive Erfolge zu verzeichnen sind, und quantitative Fällungen und Trennungen von Zuckern überhaupt noch nicht erreicht wurden. Wenn auch die Anzahl der zur Abscheidung von Aldehyden und Ketonen vorgeschlagenen Reagentien eine sehr grosse ist, so müssen doch neue derartige Körper, die einfach herzustellen, gut haltbar sind und glatt reagieren willkommen sein, da eine grosse Anzahl der hierher gehörigen Reaktionen nicht glatt verläuft und vor allem viele der Reagentien, so z. B. fast alle substituierten Phenylhydrazine sich sehr leicht verändern.

Es wurde mir daher die Aufgabe gestellt einige wasserlösliche, haltbare Hydrazin- und Merkaptanabkömmlinge darzustellen und zu prüfen:

I. ob sich nicht ein durchgehendes Aldehyd und Ketonreagens oder ein Reagens auf Aldehyde zu deren Unterscheidung von den Ketonen darunter befindet,

---

[1]) *Liebig*, Ann. 14, 133.

[2]) Ann. 300, 135. — Ann. 317, 190.

II. Ob sich dieselben eignen zur quantitativen Abscheidung von Aldehyden oder Ketonen und den Zuckerarten.

Da die Darstellung der Merkaptane über die interessanten Carbaminthiolsäureester ging wurde

III. eine eingehende Untersuchung des p-Nitrobenzyl- und des p-Amidobenzylthiolcarbaminsäureesters unternommen.

I. Die Hydrazinabkömmlinge.

Die meisten gebräuchlichen Hydrazine haben, wie bereits erwähnt, den grossen Nachteil, dass sie nicht haltbar sind. Auch sind sie in Wasser sehr schwer löslich, so dass nur ihre salzsauren Salze bei Gegenwart von Natriumacetat, wobei sich freie Essigsäure bildet, mit Zuckern in Reaktion zu bringen sind. Diese Übelstände suchte ich nun dadurch zu beseitigen, dass ich haltbare, wasserlösliche Hydrazine herstellte, die ich unter Ausschluss der, spez. auf Zucker hydrolisierend wirkenden, Essigsäure zur Einwirkung bringen konnte. Zu diesem Zwecke schienen mir die Salze der Naphtylhydrazinsulfosäuren, der Hydrazinnaphtoësäuren und der Hydrazinbenzoësäuren geeignet. Von der bereits bekannten 1-Naphtylhydrazin-5-sulfosäure stellte ich deshalb Salze her, während die 2-Naphtylhydrazin-6-sulfosäure, ihre Salze und die 1-Hydrazin-5-naphtoësäure und deren Salze von mir neu hergestellt wurden.

Die Naphtylhydrazinsulfosäuren.

Biltz, Maué und *Sieden*[1]) geben an, dass die Phenylhydrazinsulfosäuren nicht befähigt sind sich mit Aldehyden und Ketonen zu Hydrazonen zu kondensieren, sondern dass sich Additionsprodukte bilden, die so unbeständig sind, dass sie sich schon beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen wieder spalten. Bei den entsprechenden Versuchen mit dem Natrium und Baryumsalze der 1-Naphtylhydrazin-5-sulfosäure zeigte sich, dass dieses Hydrazin sehr leicht Hydrazone bildet. Dass hier Hydrazone und nicht additionelle Verbindungen vorliegen geht sowohl aus den Analysen, als auch daraus hervor, dass die Produkte auch bei langem Kochen ihrer wässerigen Lösungen sich nicht im geringsten verändern und eine Abspaltung des Aldehydes erst beim Kochen mit verdünnten Säuren erfolgt.

Die absolut haltbaren Natrium- und Baryumsalze der 1-Naphtylhydrazin-5-sulfosäure eignen sich vorzüglich zur Abscheidung von aromatischen Aldehyden, da sie mit dieser Körperklasse sehr leicht gut kristallisierende Hydrazone liefern, die den grossen Vorteil besitzen, dass sie aus heissem Wasser umkristallisiert, absolut rein erhalten werden und durch Kochen mit verdünnten Säuren ohne Verschmierung wieder gespalten werden können.

Wie in dem experimentellen Teile angegeben ist, eigneten sich die Salze der 1-Naphtylhydrazin-5-sulfosäure nicht zur Abscheidung von Zuckern, da die entstehenden Reaktionsprodukte weder durch Beschwe-

[1]) B. 35, 2000.

rung mit anorganischen noch mit organischen Basen abgeschieden werden konnten, während das Hydrazin selbst durch Cadmium und Nickelsalze quantitativ fällbar ist.

Dieser letztere Umstand verdient übrigens besondere Beachtung, da man es dadurch bei der Abscheidung von Aldehyden mit überschüssigem Hydrazin in der Hand hat, den Überschuss des Reagenses bequem zu entfernen.

Bei den Versuchen der Herstellung eines Salzes der 1-Naphtylhydrazin-5-sulfosäure mit einer organischen Base erwies sich das Benzidinsalz als sehr haltbar und wasserlöslich. Gleich bei den ersten Versuchen, die ich mit dem Benzidinsalze anstellte, zeigte es sich, dass ich hier ein vorzügliches Fällungsreagens für Aldehyde vor mir hatte, welches mit Ketonen keine typischen Reaktionen gibt. Da nun, wie bereits auseinandergesetzt, ein ganz zuverlässiges Reagens auf Aldehyde, zu deren Unterscheidung von Ketonen nicht existiert, stellte ich mit allen mir zugänglich gewesenen Aldehyden und Ketonen Reaktionen an, deren im experimentellen Teile festgelegtes Ergebnis ein durchaus befriedigendes war. Es ergab sich aus allen diesen Versuchen, dass sämtliche Aldehyde und ihre Hydrate mit dem Benzidinsalze der 1-Naphtylhydrazin-5-sulfosäure eine sehr charakteristische Reaktion geben, die darin besteht, dass beim Reagieren unter ungefährer Einhaltung der im experimentellen Teile angegebenen Bedingungen sofort ein gefärbter Niederschlag entsteht, der in siedendem Wasser unlöslich ist, während die Ketone diese Reaktion nicht geben, bis auf diejenigen mit sehr stark

negativen Substituenten, wie das Chloraceton und der Chloracetessigäther. Besonders erwähnt sei noch die Empfindlichkeit der Reaktion und der Umstand, dass die Farbe des Reaktionsproduktes für die meisten Aldehyde typisch ist. Man kann deshalb das Reagens vorteilhaft zur Identifizierung und zum empfindlichen Nachweise der Aldehyde des „Deutschen Arzneibuchs" benutzen. Eine 0,01 % Lösung von Chloralhydrat gibt noch einen orangegelben, dem Goldschwefel ganz ähnlichen, Formaldehyd einen ziegelroten, Zimmtaldehyd einen chokoladebraunen und Citral einen rotbraunen Niederschlag.

Die Salze der 2-Naphtylhydrazin-6-sulfosäure sind, wie diese selbst, schwerer wasserlöslich wie die der 1-5 Säure. Durch Cadmium und Nickelsalze ist sie ebenfalls quantitativ fällbar.

Das Baryumsalz der 2-Naphtylhydrazin-6-sulfosäure eignet sich besonders zur quantitativen Abscheidung von aromatischen Aldehyden, die bei dem Zimmtaldehyd, Citral und Vanillin exper. durchgeführt wurde. Da das Baryumsalz selbst wasserlöslich ist, während die entstehenden Hydrazone sich auch in heissem Wasser nicht lösen, und diese daher durch Waschen mit Wasser von dem Baryumsalze des Hydrazins befreit werden können, ist hiermit eine quantitative Bestimmungsform der betreffenden Aldehyde gegeben.

Da weiter die Hydrazone des Baryumsalzes mit aliphatischen Aldehyden teilweise schon in kaltem, immer aber in heissem Wasser löslich sind, kann das Reagens zur Unterscheidung von aliphatischen und aromatischen Aldehyden dienen.

Bei den Versuchen zur quantitativen Abscheidung von Dextrose mit Salzen dieser Säure kam ich nicht zum Ziele.

Die l-Hydrazin-5-naphtoësäure.

Das Baryumsalz der ebenfalls sehr beständigen 1-Hydrazin-5-naphtoësäure, welches sehr leicht wasserlöslich ist, stellt ein sehr promptes Reagens auf sämtliche Aldehyde vor. Besonders zu erwähnen ist, dass die Reaktionsprodukte sich sofort beim Schütteln der kalten wässerigen Lösung des Reagenses mit einem Tropfen Aldehyd kristallinisch abscheiden. Ob die entstehenden Körper additionelle Verbindungen sind, oder Kondensationsprodukte vorstellen, konnte wegen mangelnden Ausgangsmaterials nicht mehr nachgewiesen werden. Mit den Ketonen tritt unter denselben Bedingungen, wie die Versuche im experimentellen Teile ergeben, nur teilweise Reaktion ein.

Vanillin und Zimmtaldehyd konnten schon durch Schütteln mit einer Lösung des Reagenses bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ abgeschieden werden.

Quantitative Zuckerfällungen gelangen aber auch mit dieser Säure nicht.

Die m-Hydrazinbenzoësäure.

Die Verwendung der Salze dieser Säure als Reagentien auf Aldehyde und Ketone war nicht vorteilhaft, hingegen glückte mir mit dem Natriumsalze dieser Säure eine praktisch quantitative Abscheidung von Dextrose aus wässeriger Lösung, deren Ausführung im experimentellen Teile angegeben ist.

II. Die Merkaptanabkömmlinge.

Das p-Nitrobenzylmerkaptan.

Das p-Nitrobenzylmerkaptan hat vor allen bis jetzt bekannten Merkaptanen den Vorteil, dass es durch seinen sehr schwachen, nur ganz in der Nähe bemerkbaren Geruch in keiner Weise belästigt und dass es im Gegensatze zu seinen Verwandten, die sich schon an der Luft sehr leicht oxydieren, ein sehr beständiger Körper ist.

Waters[1]) stellte Kondensationsprodukte des p-Nitrobenzylmerkaptans mit Formaldehyd, Benzaldehyd, Aceton und Methyläthylketon her, durch Lösen des Zinkmerkaptides in alkoholischer Salzsäure und Stehenlassen mit dem betreffenden Aldehyde oder Ketone in der Kälte. Da diese Kondensationen sehr glatt verliefen, lag der Gedanke nahe, darauf eine allgemeine Reaktion auf Aldehyde und Ketone zu gründen.

Der Ausführung der Reaktion lag die Idee zu Grunde, die Aldehyde resp. Ketone im Überschusse zur Einwirkung zu bringen und das Verschwinden des Merkaptans durch das Ausbleiben seiner charakteristischen Reaktionen nachzuweisen. Als solche war die sehr empfindliche Reaktion, die das p-Nitrobenzylmerkaptan mit Bleiacetat noch in einer Verdünnung von 1 : 10000 gibt, nämlich einen gelben Niederschlag, sehr geeignet. Wie aus dem experimentellen Teile hervorgeht ist die Ausführung der Reaktion sehr

[1]) Inaug.-Dissert. München 1905.

einfach und verläuft bei den Aldehyden ohne Ausnahme glatt, während eine vollständige Reaktion bei einigen Ketonen und zwar bei dem Methylisobutyl-, Äthylisobutylketon, Diäthylacetessigäther, Dimethylpyron, dem dimethylpyrondicarbonsaurem- und dem diacetbernsteinsaurem Äthyl nicht eintrat und das Pentadezylparatolylketon und der Japankampfer überhaupt nicht reagierten. Besonders hervorzuheben ist die Leichtigkeit mit der das p-Nitrobenzylmerkaptan mit den hydroaromatischen Ketonen Menthon, Fenchon, Carvon, Pulegon reagiert. Es kann also das p-Nitrobenzylmerkaptan als promptes Reagens auf Aldehyde und die meisten Ketone angesprochen werden und kann hauptsächlich zur Abscheidung und Identifizierung der Ringketone und Aldehyde aus ätherischen Ölen angewandt werden. Man muss zu diesem Zwecke mit überschüssigem Merkaptan reagieren, das Reaktionsprodukt ausäthern, mit Blei das unveränderte Merkaptan ausfällen und dann die ätherische Lösung des Merkaptols bis zur Kristallisation verdampfen. Die Reaktion gewinnt dadurch an Bedeutung, dass dabei ein Verschmieren und Verharzen der Reaktionsmasse, was z. B. in den meisten Fällen bei der Einwirkung der Hydrazine eintritt, nicht stattfindet. Die Abscheidung und Analyse einer Reihe dieser Merkaptole behalte ich mir für die Fortsetzung der vorliegenden Untersuchungen vor.

Das p-Amidobenzylmerkaptan.

In Analogie mit dem Nitrobenzylmerkaptan versuchte ich das p-Amidobenzylmerkaptan sowohl über das Zinkmerkaptid, als auch durch Verseifen des

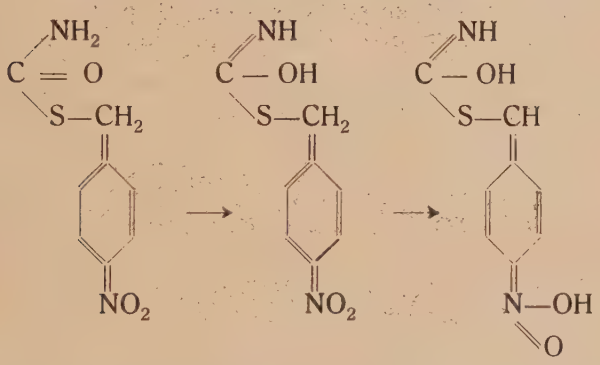
entsprechenden Carbaminthiolsäureesters mit $^1/_{10}$ N Kalilauge zu erhalten. Wie die Untersuchungen im experimentellen Teile jedoch zeigen, ist dasselbe eine sehr unbeständige Substanz. Selbst das gelbe Bleisalz zersetzt sich unter Abscheidung von Schwefelblei nach kurzer Zeit. Wegen seiner rapiden Veränderlichkeit in saurer Lösung ist dieses Merkaptan zu Kondensationsreaktionen unbrauchbar. Das Merkaptan analysenrein zu fassen gelang nicht und die Untersuchung seiner Zersetzungsprodukte lag für mich ausser dem Rahmen der Arbeit.

Das Verhalten der Thiolcarbaminsäureester.

Waters[1]) beobachtete, dass eine alkoholische Lösung des p-Nitrobenzylthiolcarbaminsäureesters nach Zusatz einer alkoholischen Quecksilberchlorid- oder Bleiacetatlösung kurze Zeit vollständig klar blieb, dass nach einigen Minuten Trübung eintrat und endlich mit Quecksilberchlorid ein weisser, mit Bleiacetat ein gelber Niederschlag entstand. Ferner beobachtete *Waters* bei der Titration der alkoholischen Lösung des Esters mit $^1/_{10}$ N Kalilauge ein abnormes Neutralisationsphänomen, das darin bestand, dass auf Zusatz von Alkali zu der neutral reagierenden Lösung die Reaktion der Flüssigkeit gegen Lackmus kurze Zeit alkalisch war, dann aber wieder neutral wurde und erst bei Überschreitung der Menge von 1 Molekül KOH auf 1 Molekul Ester dauernd alkalisch gegen Lackmus wurde, aber noch neutral gegen Phenolphtaleïn blieb. Erst auf Zusatz eines weiteren Mol.

[1]) Inaug.-Dissert. München 1905.

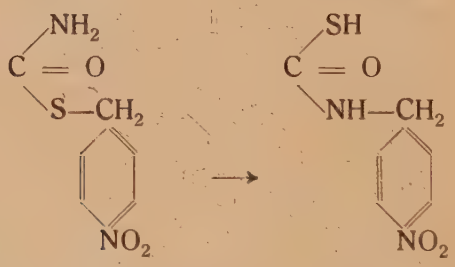
KOH wurde die Lösung, die hierbei eine gelbe Farbe annahm, alkalisch gegen Phenolphtaleïn. Beim Zurücktitrieren der angewandten Menge KOH mit $^1/_{10}$ N Salzsäure beobachtete er die umgekehrte Erscheinung; die Lösung reagierte nach jedesmaligem Säurezusatze einige Zeit sauer und wurde dann wieder neutral. Auf Grund dieser Erscheinungen nahm *Waters* an, dass die Carbaminthiolsäureester als Pseudosäuren reagieren und formulierte diesen Vorgang bei dem p-Nitrobenzylthiolcarbaminsäureester folgenderweise:



Bei der Einwirkung der Metallsalze sollte der Ester in die Pseudosäure übergehen, die dann unlösliche Quecksilber resp. Bleisalze bildet. Bei der Titration mit Alkali sollte ebenfalls die Umlagerung in die Pseudoformen vor sich gehen und diese sollten sich dann wieder beim Zurücktitrieren mit Säure in den Ester zurückverwandeln. Experimentell hat der Verf. seine Annahme nicht bestätigt.

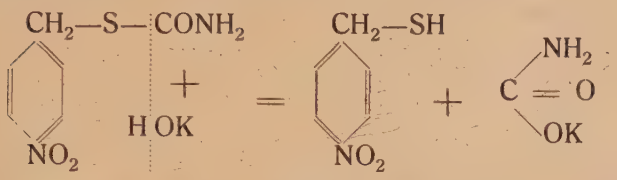
Nun war mir, wie aus dem experimentellen Teile ersichtlich, die Bildung von Schwefelblei aus der gelben Verbindung, welche der p-Amidobenzylthiol-

carbaminsäureester bei dem Versetzen mit einer Lösung von Bleiacetat gab, aufgefallen und ausserdem, dass er bei der Titration mit Alkali, bei welcher er sich dem Nitroester sonst analog verhielt, einen unangenehmen Geruch annahm. Diese beiden Umstände machten mir eine Umlagerung der Carbaminthiolsäureester, wie sie von *Waters* angenommen wurde, wobei OH-Gruppen entstehen sollten, unwahrscheinlich, denn bei einer Verbindung in der Blei an Sauerstoff gebunden wäre, liesse sich die Abspaltung von Schwefelblei beim Stehen in Lösung nicht erklären. Wahrscheinlicher erschien mir eine Umlagerung, bei der eine freie SH-Gruppe entstehen würde:



Aber auch diese letztere Annahme bestätigte sich nicht, sondern das Experiment ergab, dass durch die Einwirkung von $^1/_{10}$ N Kalilauge auf die Carbaminthiolsäureester eine Verseifung eintritt, bei welcher sich neben dem Alkalimerkaptid carbaminsaures Alkali bildet. Und diese Tatsache gibt nun auch eine ganz ungezwungene Erklärung für die abnormen Neutralisationsphänomene. Der Nitroester verhält sich demnach z. B. in folgender Weise: Nach dem Verbrauche von 1 Molekule KOH auf ein Molekül Ester ist die

Verseifung bereits eingetreten unter Bildung von carbaminsaurem Kali und freiem Merkaptan.



Das freie Merkaptan verhält sich nun Lackmus gegenüber nicht mehr als Säure, wohl aber dem Phenolphtaleïn gegenüber. Das zweite Molekul KOH wird weiter verbraucht zur Bildung des Kaliummerkaptids, das gelb gefärbt ist. Titriert man nach Zugabe eines Molekuls KOH mit HCl zurück, so entsteht zunächst freie Carbaminsäure, die sauer reagiert und schnell durch Wasser, unter Bildung von primärem Ammoniumcarbonat, welches neutral reagiert, verändert wird. Das primäre Ammoncarbonat konnte, wie im experim. Teile angegeben, leicht nachgewiesen werden.

Ebenso wie der p-Nitrobenzylthiolcarbaminsäureester verhalten sich die entsprechenden Cl—Br und J-Verbindungen, während beim Amido-Ester nach der Einwirkung von einem Molekule KOH auch das freie p-Amidobenzylmerkaptan entsteh, dessen saure Eigenschaften jedoch durch die NH_8-Gruppe so geschwächt sind, dass es auch gegen Phenolphtaleïn nicht sauer reagiert und daher hier das abnorme Neutralisationsphänomen nur einmal auftritt.

Experimenteller Teil.

1-Naphtylhydrazin-5-sulfosäure [1]).

Da ich die von *Erdmann* [1]) angegebene Vorschrift zur Herstellung dieser Säure in einigen Punkten abänderte, gebe ich im folgenden eine Vorschrift an, nach der ich eine sehr gute Ausbeute erzielte.

Als Ausgangsmaterial diente sowohl technische 1-Naphtylamin-5-sulfosäure (von den Bad. Anil- und Soda-Fabr. und der Akt. G. f. Anil. bezogen) als auch, der Kontrolle halber, eine selbst aus salzsaurem a-Naphtylamin nach den Angaben von „*Schultz*“ [2]) hergestellte 1-Naphtylamin-5-sulfosäure. Zur Reinigung wurde die technische Säure in Kalkmilch gelöst, die Lösung filtriert und im Vakuum vollständig zur Trockne verdampft. Der trockne Rückstand wurde pulverisiert und mit absolutem Alkohol einigemal durch Kochen am Rückflusskühler extrahiert. Hierbei geht nur das Kalksalz der 1—5 Säure in Lösung, während

[1]) *Erdmann*, Ann. 247, 333.
[2]) *Schultz*, Chemie d. Steinkohlentheers I. S. 203.

die der Isomeren nicht gelöst werden. Die dunkel gefärbten alkoholischen Auszüge wurden durch Kochen mit Tierkohle möglichst entfärbt und eingedampft, wobei erst bei grosser Konzentration der Lösung das Calciumsalz der 1-Naphtylamin-5-sulfosäure auskristallisiert. Aus der wässerigen Lösung des Calciumsalzes scheidet man durch Ansäuern mit Salzsäure die reine 1-Naphtylamin-5-sulfosäure ab. Nach dem Absaugen rührt man 100 g der trocknen Säure mit 150 ccm konzentrierter Salzsäure an, füllt mit Wasser auf 1500 ccm auf, setzt 500 g Eis zu und lässt unter starkem Rühren eine Lösung von 32 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser langsam zufliessen. Das Rühren setzt man dann noch ca. $1^1/_2$ Stunden (Turbine) fort, weil erst nach dieser Zeit die suspendierte Naphtylaminsulfosäure vollständig in die gelbliche, ebenfalls mikrokristallinische Diazoverbindung übergegangen ist.

Die Suspension der Diazoverbindung wurde dann in eine mit Eis gekühlte Lösung von 200 g Zinnchlorür in 100 ccm konz. Salzsäure und 700 g Wasser eingetragen, wobei sich der grösste Teil der gebildeten 1-Naphtylhydrazin-5-sulfosäure sofort kristallinisch abscheidet. Das Filtrat liefert bei längerem Stehen noch eine Kristallisation. Nach dieser Arbeitsweise ist die Ausbeute an Hydrazin eine fast theoretische. Die Säure wurde zur Reinigung aus heissem Wasser umkristallisiert und zwar kristallisiert sie in Übereinstimmung mit den Angaben *Erdmanns* in rechteckigen, farblosen, stark lichtbrechenden Blättchen.

Kondensationsversuche des Natrium und Baryumsalzes der 1-Naphtyl-hydrazin-5-sulfosäure mit Aldehyden und Ketonen.

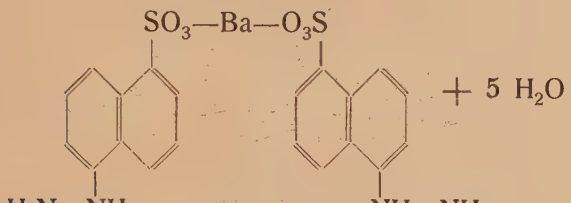
Das Ammonium, Kalium und Baryumsalz der 1-Naphtyl-hydrazin-5-sulfosäure.

Das Ammonium und das Kaliumsalz wurde hergestellt durch Lösen der freien Säure in Ammonium resp. Kaliumcarbonat. Beide Salze sind aber so leicht wasserlöslich, dass sie nur durch Aussalzen aus der konz. wässerigen Lösung mit Chlorammon resp. Chlorkalium kristallinisch erhalten werden konnten. Das Ammonsalz kristallisiert in typischen rhombischen, das Kaliumsalz in dreieckigen Tafeln.

Von den Salzen der alkalischen Erden wurde das Baryumsalz hergestellt durch Lösen der freien Säure in Barytwasser bei Wasserbadtemperatur und Auskristallisierenlassen der heiss filtrierten Lösung. Es kristallisiert in gelblichen langen prismatischen Nadeln mit 5 Molek. Kristallwasser. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, weshalb es durch Umkristallisieren aus siedendem Wasser leicht rein erhalten werden kann.

Das Kristallwasser wurde bestimmt durch Erhitzen des über Schwefelsäure getrockneten Salzes im Vakuum von ca. 20 mm Druck bei 75—80° bis zur Gewichtskonstanz.

0,7157 angew. Substanz verlor 0,0903 H_8O also kommen auf 611,84 (Molekulargew. des wasserfreien Salzes) 88,34 H_8O was $4^9/_{10}$ also 5 Molek. Kristallwasser entspricht.



$C_{20}H_{18}N_4S_2O_6Ba + 5\ H_2O.$

Stickstoffbestimmung des über H_2SO_4 getrockneten Salzes:

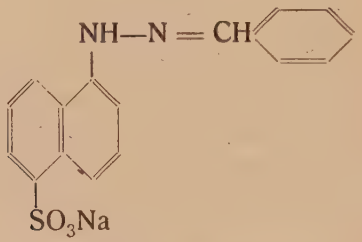
Angew. Subst. 0,6450 gaben 46,2 ccm N = 7,92% N
14,5°
717 mm
berechnet = 8,00% N.

Das Benzal- l-Naphtylhydrazon-5-sulfosaure Natrium.

Erdmann[1]) gibt an, dass das von ihm hergestellte Natriumsalz der 1—5 Säure beim Erwärmen mit Diketonen rotbraune Farbstoffe abscheidet und dass beim Erwärmen mit Benzaldehyd in wässeriger Lösung eine Gelbfärbung eintritt. Letzteren Versuch wiederholte ich, indem ich Benzaldehyd mit der heissen wässerigen Lösung des Natriumsalzes schüttelte. Das Benzaldehyd ging in Lösung, wobei die schon erwähnte Gelbfärbung eintrat, aber nach

[1]) Ann. 247, 333.

kurzer Zeit kristallisierten schöne, lange, gelbe Nadeln aus, die ich als das Benzal-1-Naphtylhydrazon-5-sulfosaure Natrium ansprach, was die Analyse bestätigte. Das Hydrazon ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und wird durch Umkristallisieren aus letzterem rein erhalten.



$C_{17}H_{13}N_2SO_3Na(348{,}28)$

Stickstoffbestimmung des über H_2SO_4 getrockneten Körpers:

1. Angew. Subst. 0,3475 gaben 24,4 ccm N = 7,78% N
   15,5°
   722 mm.

2. Angew. Subst. 0,3251 gaben 22,5 ccm N = 7,67% N
   14,5°
   719 mm
   berechnet = 8,062% N.

Natriumbestimmung.

1. Angew. Subst. 0,4193 gaben Na_2SO_4 0,083 = 6,419% Na

2. Angew. Subst. 0,2364 gaben Na_2SO_4 0,048 = 6,584% Na
   berechnet: 6,618% Na.

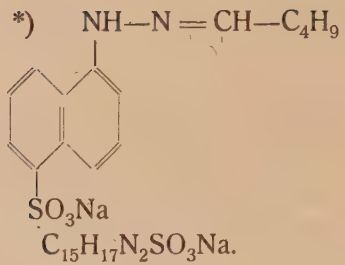
Die Lösung des Hydrazons reagiert, wie alle Hydrazone nicht mehr gegen *Fehling*sche Lösung, welche durch die Naphtylhydrazinsulfosäure schon in der Kälte unter Stickstoffentwicklung reduziert wird. Beim Erhitzen mit Salzsäure spaltet das Hydrazon wieder Benzaldehyd ab, welches dann durch Ausäthern wieder gewonnen wurde.

Wie mit Benzaldehyd, so erhält man mit allen anderen aromatischen Aldehyden beim Schütteln der heissen Lösung des 1-Naphtylhydrazin-5-sulfosauren Natriums mit dem Aldehyde beim Erkalten gut kristallisierende, meist gelb gefärbte, Hydrazone, deren Analyse mir ihres, der Benzaldehydverbindung vollständig gleichen, Verhaltens halber, belanglos erschien.

Die aliphatischen Aldehyde kondensieren sich ebenfalls leicht mit 1-Naphtylhydrazin-5-sulfosaurem Natrium und zwar am besten in heisser, wässriger, Natriumacetat haltiger Lösung. Die Kondensationsprodukte waren aber hier so leicht wasserlöslich, dass sie oft nur schwer und zwar durch Aussalzen kristallinisch erhalten werden konnten.

Das Valeraldehyd-1-Naphtylhydrazon-5-sulfosaure Natrium kristallisiert beim Erkalten aus Natriumacetat haltiger Lösung in grossen flachen, farblosen Nadeln, die schon in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich sind.

*) Siehe Formel folgende Seite.

*) 

$C_{15}H_{17}N_2SO_3Na$.

Stickstoffbestimmung:

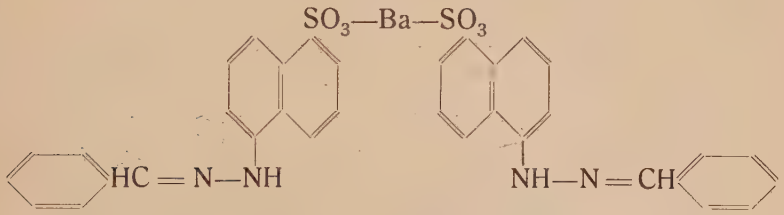
Angew. Subst. 0,315 gaben 24,4 ccm N = 8,70% N
14°
723 mm
berechnet: 8,55%.

Mit Ketonen findet keine prompte Reaktion statt. Es reagierten wohl bei längerer Einwirkungsdauer die meisten aliphatischen Ketone, aber die Reaktionsprodukte waren so leicht wasserlöslich, dass sie nicht kristallinisch erhalten werden konnten. Bei aromatischen Ketonen und speziell Ringketonen war keinerlei Reaktion zu beobachten. So konnten z. B. Benzophenon und Menthon auch nach langer Einwirkung von überschüssigem Hydrazin bei Wasserbadtemperatur in wässriger oder alkoholisch-wässriger Lösung mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat, durch Ausäthern wiedergewonnen werden. Auch das sonst so reaktionsfähige *Michler*sche Keton reagierte nicht.

Das Benzaldehyd l-Naphtylhydrazon-5-sulfosaure Baryum.

Das 1 - Naphtylhydrazin - 5 - sulfosaure Baryum reagiert mit Aldehyden und Ketonen dem Natriumsalze ganz ähnlich, nur mit dem Unterschiede, dass die entsprechenden Hydrazone schwerer wasserlöslich

sind als die des Natriumsalzes. Deshalb geben selbst Spuren von aromatischen Aldehyden eine deutliche Reaktion, während auch hier die Kondensationsprodukte mit aliphatischen Aldehyden nur schwer und die mit Ketonen garnicht zur Kristallisation zu bringen waren. Das Benzaldehyd 1-Naphtylhydrazon-5-sulfosaure Baryum kristallisiert in gelben, feinen Nädelchen, die in Wasser sehr schwer löslich sind.



$C_{34}H_{26}N_4S_2O_6Ba$ (799,90).

Baryumbestimmung:

Angew. Subst. 0,2548 gef. $BaSO_4$ 0,0736 = 16,87% Ba.
berechnet: 17,18% Ba.

Kondensationsversuche des Natrium- und Baryumsalzes der l-Naphtylhydrazin-5-sulfosäure mit den Zuckerarten.

Es wurde reagiert mit Arabinose, Xylose, Dextrose, Mannose, Laevulose, Maltose, Milchzucker und Rohrzucker und zwar brachte ich die Zucker zur Einwirkung auf die neutralen wässrigen Lösungen des Natrium- und Baryumsalzes mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat bei Wasserbadtemperatur. Die Einwirkungszeit wurde von $^1/_4$ Stunde bis zu einer Stunde ausgedehnt, auch wurde zum Teil unter Luftabschluss gearbeitet durch Einleiten von Kohlensäure

oder durch Überschichten mit Paraffin. Die Mengenverhältnisse waren bald die für das Hydrazon oder die für das Osazon berechneten mit einem geringen Überschusse von Hydrazin. Die Resultate all dieser Versuche waren insofern negative, als es nicht gelang eine quantitative Fällung der Zucker zu erreichen. Rohrzucker reagierte in keinem Falle, während bei der Einwirkung aller übrigen Zucker bei Wasserbadtemperatur nach ca. 10 Minuten eine hell- bis dunkelgelbe Färbung der erst farblosen Flüssigkeit eintrat, was darauf hindeutete, dass Reaktion eingetreten war. Bei den Reaktionen mit Dextrose und Maltose schieden sich häufig aus sehr konzentrierten Lösungen gelbe, amorphe Körper ab, die äusserst leicht in Wasser und Alkohol löslich waren und nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten.

Versuche zur Abscheidung der Reaktionsprodukte der Zucker mit dem l-Naphtylhydrazin-5-sulfosauren Natrium durch anorganische Basen.

Zu diesem Zwecke wurde zuerst das Verhalten der 1-Naphtylhydrazin-5-sulfosäure gegen Metallsalzlösungen gegrüft und zwar wurde eine 1% Lösung des Natriumsalzes mit den betreffenden Metallsalzen versetzt. (Versuch I der folgenden Tabelle). Dann erhitzte ich die Lösung des Natriumsalzes mit der für das Hydrazon berechneten Zuckermenge und reagierte mit der erkalteten Lösung (Versuch II.) Endlich wiederholte ich den letzteren Versuch unter Anwendung von einer auf das Osazon berechneten Menge Hydrazin (Versuch III.)

Aus den Versuchen ergab sich, dass die 1-Naphtylhydrazin-5-sulfosäure durch Cadmium quantitativ fällbar ist, während die Reaktionsprodukte mit Dextrose durch die angewandten anorganischen Basen nicht gefällt wurden.

		½ Stunde auf dem Wasserbade	
	I.	II.	III.
Metallsalzlösungen	1% Lösung d. 1-Naphtylhydrazin-5-sulfosauren Natriums	1% Hydrazin und die für das Hydrazon berechn. Menge Dextrose	1% Hydrazin und die für das Osazon berechnete Menge Dextrose
$MnSO_4$	flimmernde Blättchen	—	—
$FeSO_4$	gelbe krist. Fällung	—	—
$Co(NO_3)_2$	krist. Fällung	—	—
$NiSO_4$	„ „	—	schwach krist. Fällung, identisch mit dem Hydrazinsalz
$ZuSO_4$	„ „	—	—
$CdSO_4$	quant. krist. Fällung; Filtrat reduziert Fehling nicht	—	krist. Fällung, identisch mit dem Hydrazinsalze
$Pb(NO_3)_2$	amorphe Fällung	schwache, gelbe, amorphe Fällung; Filtrat reduziert Fehling in d. Kälte	gelbe, amorphe Fällung; Filtrat reduz. Fehling in der Kälte
$CuSO_4$	Reduktion unter N-Entwicklung	langsame Reduktion unter N-Entwicklung	sofortige Reduktion unter N-Entwicklung
$AgNO_3$	„ „	„ „	„ „

		½ Stunde auf dem Wasserbade	
	I.	II.	III.
Metallsalz-lösungen	1% Lösung d. 1-Naphtylhydrazin-5-sulfosauren Natriums	1% Hydrazin und die für das Hydrazon berechn. Menge Dextrose	1% Hydrazin und die für das Osazon berechnete Menge Dextrose
$HgNO_3$	Reduktion unter N-Entwicklung	langsame Reduktion unter N-Entwicklung	sofortige Reduktion unter N-Entwicklung
$Hg(NO_3)_2$	„ „	„ „	„ „
As_2O_3	—	—	—
As_2O_5	—	—	—
$SnCl_2$	—	—	—
$SnCl_4$	—	—	—
$UrO_2(CH_3COO)_2$	—	—	—

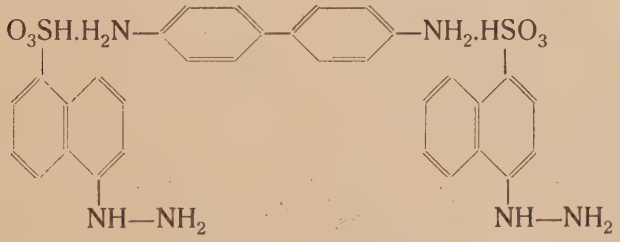
Versuche zur Kondensation der Aldehyde, Ketone und Zuckerarten mit den Salzen organischer Basen der 1-Naphtylhydrazin-5-sulfosäure.

Eine wässrige Lösung des Natriumsalzes der 1-Naphtylhydrazin-5-sulfosäure versetzte ich mit den wässrigen Lösungen der salzsauren Salze folgender Basen: Anilin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, o- und p-Toluidin, Xylidin, Piperidin, Anisidin, Benzidin, α- und β-Naphtylamin. Das Benzidinsalz erwiess sich

bei diesen Versuchen als besonders gut kristallisiert und beständig.

Das Benzidinsalz der l-Naphtylhydrazin-5-sulfosäure.

Zur Reindarstellung dieses Salzes wurde die Lösung von 1 Moleküle salzsaurem Benzidin mit der 1% Lösung von 2 Molekülen 1-Naphtylhydrazin-5-sulfosauren Natriums bei Wasserbadtemperatur gemischt. Beim Erkalten kristallisiert das Benzidinsalz in farblosen Blättchen aus, die am Lichte eine schwach gelbliche Färbung annehmen. Durch Umkristallisieren aus heissem Wasser ist das Salz analysenrein zu erhalten.



$C_{32}H_{32}N_6S_2O_6$ (660,6).

Stickstoffbestimmung:

Angew. Subst. 0,2783 gef. N 31,8 ccm = 12,50% N
18°
721 mm
berechnet: 12,75% N.

Schwefelbestimmug nach Carius:

Angew. Subst. 0,2002 gef. $BaSO_4$ 0,1452 = 9,959% S.
berechnet: 9,70% S.

Reaktionen des Benzidinsalzes der l-Naphtylhydrazin-5-sulfosäure mit Aldehyden und Ketonen.

Die in den folgenden Tabellen angegebenen Versuche wurden wiederholt ausgeführt und zwar so, dass eine durch Erhitzen hergestellte Lösung von 0,05 Benzidinsalz in 5 ccm Wasser nach Abkühlung bis auf ca. 60° mit einem Tropfen resp. ca. 0,05 g des betreffenden Aldehydes oder Ketons geschüttelt wurde.

Die Aldehydreaktionsprodukte sind ausser in heissem Wasser, wie aus den Tabellen hervorgeht, auch in absolut. Alkohol und Äther unlöslich, während sie sich in heissem ca. 75% Alkohol leicht lösen.

I. Aliphatische Aldehyde.

Name des Aldehydes	Der Niederschlag entstand:	Farbe des Niederschlages	Beim Kochen:	Ob amorph. oder kristall.
Formaldehyd	sofort	ziegelrot	unlöslich	amorph
Acetaldehyd	„	gelbbraun	„	„
Chloralhydrat	„	orangegelb	„	„
Butylchloralhydrat	„	gelb	„	„
Aldol	„	orange	„	„
Propylaldehyd	„	dunkelgelb	„	„
Butylaldehyd	„	gelb	„	„
Isobutylaldehyd	nach wenigen Sekunden	dunkelgelb	„	„
Valeraldehyd	sofort	rotgelb	„	„
Oenanthol	„	gelbrot	„	„
Akroleïn	„	hellgelb	„	„
Crotonaldehyd	„	braun	„	„
Citral	„	rotbraun	„	„

II. Aromatische Aldehyde.

Name des Aldehydes	Der Niederschlag entstand:	Farbe des Niederschlages	Beim Kochen:	Ob amorph. od. kristall.
Benzaldehyd	sofort	gelbbraun	unlöslich	Amorph beim Kochen krist. farbl.
Toluylaldehyd-o-	„	gelb	„	„
„ -m-	„	„	„	„
„ -p-	„	hellgelb	„	„
Cuminol	„	gelbbraun	„	amorph
Anisaldehyd	„	rotbraun	„	„
Salicylaldehyd	„	gelb	„	„
Protocatechualdehyd	nach wenigen Sekunden	„	„	„
Vanillin	„	hellrot	„	„
Zimmtaldehyd	sofort	chokoladebraun	„	„
Piperonal	„	gelbbraun	„	Amorph. beim Kochen krist. hellgelb
Nitrobenzaldehyd-o-	„	leuchtend rot	„	amorph
„ -m-	„	orangegelb	„	„
„ -p-	„	hellrot	„	„
Furfurol	„	blauviolett	„	„

III. Aliphatische Ketone.

Name des Ketons	Ob ein Niederschlag entstand	nach welcher Zeit	Farbe des Niederschlages	Beim Kochen:	Bemerkungen
Aceton	nein	—	—	—	—
Methyläthylketon	—	—	—	—	—
Methylpropylketon	—	—	—	—	—
Methylisopropylketon	—	—	—	—	—
Methylbutylketon	—	—	—	—	—

Name des Ketons	Ob ein Niederschlag entstand	nach welcher Zeit	Farbe des Niederschlages	Beim Kochen:	Bemerkungen
Methylisobutylketon	„	—	—	—	—
Methylhexylketon	„	—	—	—	—
Diäthylketon	„	—	—	—	—
Äthylpropylketon	„	—	—	—	—
Äthylisobutylketon	„	—	—	—	—
Dipropylketon	„	—	—	—	—
Acetessigäther	„	—	—	—	—
Diäthylacetessigäther	„	—	—	—	—
Acetbernsteinsäure-diäthylester	„	—	—	—	—
Pinakolin	„	—	—	—	—
Mesityloxyd	„	—	—	—	—
Phoron	„	—	—	—	—

IV. Aliphatische Ketone mit stark negativen Substituenten.

Chloraceton	ja	sofort	rot	unlöslich	—
Chloracetessigäther	„	„	gelbbraun	„	—

V. Aliphatische Ketone mit aromatischen Substituenten.

Benzylidenaceton	ja	nach einigen Minuten	gelb	unlöslich	sofort Gelbfärbung
Dibenzylidenaceton	nein	—	—	—	—

VI. Aromatische Ketone.

Benzophenon	nein	—	—	—	—
Michlers Keton	„	—	—	—	—

VII. Aliphatisch-aromatische Ketone.

Name des Ketons	ob ein Niederschlag entstand	nach welcher Zeit	Farbe des Niederschlages	Beim Kochen:	Bemerkungen
Acetophenon	ja	nach einigen Minuten	weiss	unlöslich	—
Äthylphenylketon	„	„	gelblich	löslich	—
Pentadezylparatolylketon	nein	—	—	—	—
Benzoylessigäther	„	—	—	—	—
Benzoïn	„	—	—	—	—
Furoïn	ja	nach einigen Minuten	braun	unlöslich	sofort Gelbfärbung

VIII. Ringketone.

Menthon	nein	—	—	—	—
Fenchon	„	—	—	—	—
Carvon	„	—	—	—	—
Pulegon	„	—	—	—	—
Xanthon	„	—	—	—	—
Dimethylpyron	„	—	—	—	—
Dimethylpyrondicarbonsaures Aethyl	„	—	—	—	—
Fluorenon	ja	nach ca. 1 Minute	gelb	nnlöslich	sofort Gelbfärbung

IX. Diketone.

Benzil	ja	nach ca. 1 Minute	rot	unlöslich	sofort Gelbfärbung
Acetylaceton	„	„	gelblich	löslich	—
Benzoylaceton	„	„	citronengelb	unlöslich	—
Acetonylaceton	„	„	weiss	löslich	—
Diacetbernsteinsaures Aethyl	„	„	weiss	unlöslich	—

X. Chinone.

Chinon	Zersetzung unter starker Stickstoffentwicklung
Dioxychinondimethyläther	
Trichlorchinon	
Thymochinon	
Xylochinon	
Antrachinon	
Phenanthrenchinon	

Aus diesen Lösungen die Körper kristallinisch abzuscheiden gelang nicht, weshalb für die Herstellung von Präparaten für die Analyse gutes Waschen der amorphen Körper genügen musste. Das Chloralhydratkondensationsprodukt für letzteren Zweck wurde hergestellt durch Versetzen einer verdünnten Lösung des Benzidinsalzes bei Wasserbadtemperatur mit einer Lösung von überschüssigem Chloralhydrate und kurzes Erwärmen. Das sich sofort abscheidende Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit heissem Wasser gut nachgewaschen und über H_2SO_4 getrocknet.

Die Chlorbestimmung nach *Carius* ergab bei 2 Präparaten folgende Resultate:

1. Angew. Subst. 0,2097 gef. AgCl 0,0236 = 2,782% Cl
2. „ „ 0,2162 „ „ 0,0244 = 2,79 % „

Die qualitative Analyse ergab die Anwesenheit von: C, H, Cl, N, S.

Aus den Analysen geht hervor, dass sich wohl Kondensationsprodukte von konstanter Zusammensetzung bilden, welche aber keinesfalls als einfache

Hydrazone aufzufassen sind, da ein derartiges Hydrazon, entstanden durch Reaktion eines Moleküls des Benzidinsalzes der 1-Naphtylhydrazin-5-sulfosäure mit 2 Molekülen Chloralhydrat unter Abspaltung von 4 Molekülen Wasser, nach der empirischen Formel „$C_{36}H_{30}N_6S_2O_6Cl_6$“ 23,13% Chlor enthalten müsste.

Eine Probe auf die Empfindlichkeit der Chloralhydratreaktion ergab, dass 0,0005 g Chloralhydrat in 5 ccm Wasser noch eine deutliche Reaktion geben.

Von den Reaktionsprodukten mit aromatischen Aldehyden wurde das mit Zimmtaldehyd für die Analyse ausgewählt. Bei Wasserbadtemperatur wurde eine 1% Lösung des Benzidinsalzes mit einer verdünnten alkoholischen Lösung des Zimmtaldehydes gemischt, das braune Reaktionsprodukt abgesaugt, erst gut mit heissem Wasser und schliesslich mit absolutem Alkohol zur Entfernung des unveränderten Zimmtaldehydes gewaschen.

Schwefelbestimmungen zweier über H_2SO_4 getrockneter Präparate nach *Carius* ergaben:

1. Angew. Subst. 0,2262 gef. $BaSO_4$ 0,0814 = 4,94% S
2. „ „ 0,1869 „ „ 0,0666 = 4,89% S

während das Hydrazon mit der empirischen Formel „$C_{50}H_{44}N_6S_2O_6$“ 7,21% S enthalten müsste.

Nun könnte man allerdings annehmen, dass Zimmtaldehyd sich, wie mit dem freien Benzidin, auch hier noch mit den NH_2-Gruppen des Benzidins kondensiert, so dass dann im Ganzen 4 Moleküle Zimmtaldehyd mit einem Moleküle des Benzidinsalzes in Reaktion treten würden. Ein derartiger Körper enthielte bei der empirischen Formel „$C_{68}H_{56}N_6S_2O_6$“ 5,74% Schwefel, was ebenfalls mit der Analyse nicht

übereinstimmt. Weitere Versuche zur Erforschung der Konstitution dieser Verbindungen konnten, da sie, wie bereits erwähnt, nicht zur Kristallisation zu bringen waren, nicht unternommen werden.

Mit Zuckern und zwar weder mit Aldosen noch mit Ketosen gibt das Benzidinsalz die typische Aldehydreaktion. Die Versuchsbedingungen wurden auf alle mögliche Weise variiert, wobei immer nur das Auftreten einer dunkelgelben Färbung beobachtet wurde und sich in einigen Fällen beim Arbeiten in konz. Lösungen ein gelber, amorpher, leicht wasserlöslicher Niederschlag abschied.

Die 2-Naphtylhydrazin-6-sulfosäure.

Von den zur Herstellung dieser Säure bezogenen 2-Naphtylamin-6-sulfosäuren stimmten nicht alle in ihrem Verhalten überein, weshalb ich von β-Naphtol ausgehend nach dem Inhalte des D. R. P. eine 2-Naphtylamin-6-sulfosäure herstellte, die dieselben Reaktionen gab, wie die von der A. G. f. A. und den Höchster Farbwerken bezogenen Säuren. Die technische Säure wurde durch Umkristallisieren ihres Natriumsalzes und Fällen der freien Säure aus der wässrigen Lösung ihres reinen Natriumsalzes durch Ansäuern mit Salzsäure gereinigt. 100 g der reinen, trockenen Säure wurden dann äusserst fein mit 500 g Wasser angerieben, und mit 200 g konz. Salzsäure und 300 g Eis versetzt. Hierauf liess ich eine Lösung von 32 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser langsam unter kräftigem Umrühren zufliessen, wobei die Suspension der Nyphtylaminsulfosäure bald in einen gelben

Nadelfilz der Diazoverbindung überging. Dann liess ich noch einen Überschuss von Nitrit so lange unter Eiskühlung einwirken, bis unter dem Mikroskop die Blättchen der Naphtylaminsulfosäure nicht mehr wahrzunehmen waren, was nach ca. 1 Stunde der Fall war. Die Suspension der Diazoverbindung wurde in eine eiskalte, stark salzsaure Lösung von 200 g Zinnchlorür langsam eingerührt. Hierbei geht die Diazoverbindung in das schwach gelbgefärbte Hydrazin über, das sich sofort kristallinisch abscheidet. Es wird abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen. Die 2-Naphtylhydrazin-6-sulfosäure ist in kaltem Wasser

$C_{10}H_{10}N_2SO_3$ (238,21)

und Alkohol unlöslich, in siedendem Wasser wenig löslich. Sie kristallisiert beim Ansäuern aus heisser alkalischer Lösung in langen, spitzen, aus kalter alkalischer Lösung in kleinen, flimmernden Blättchen. Um das Hydrazin analysenrein darzustellen, säuert man eine ganz verdünnte, kalt mit Natriumkarbonat hergestellte, alkalische Lösung mit Salzsäure an, saugt ab und wäscht mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Subst. 0,269 gef. N. 27,9 ccm = 11,61 % N
723 mm
14,0°
berechnet: 11,79 % N.

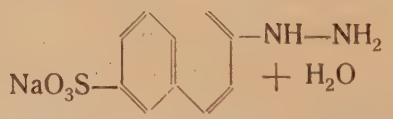
Da auch mit dieser Säure resp. ihren Salzen quantitative Fällungen der Zuckerarten nicht erreicht wurden, so sind die diesbezüglichen, den mit der 1—5 Säure angestellten, analogen Versuche in folgendem nicht angegeben.

Kondensationsversuche des Natrium- und Baryumsalzes der 2-Naphtylhydrazin-6-sulfosäure mit Aldehyden und Ketonen.

Die Alkalisalze der 2-Naphtylhydrazin-6-sulfosäure.

Von den Alkalisalzen der 2—6 Säure war wieder das Natriumsalz am schwersten in Wasser löslich. Das Kaliumsalz war nicht zur Kristallisation zu bringen, während das Ammonsalz aus heisser Lösung in sehr schön schillernden, rhombischen Blättchen kristallisiert.

Das Natriumsalz kristallisiert aus einer heissen Lösung der Säure in der berechneten Menge NaOH in perlmutterglänzenden, langen, an den Enden zugespitzten Blättchen und zwar, wie die Analyse des über H_2SO_4 getrockneten Salzes ergab, mit einem Moleküle Kristallwasser.



$C_{10}H_9N_2SO_3Na + H_2O$ (278,2)

Kristallwasserbestimmung:

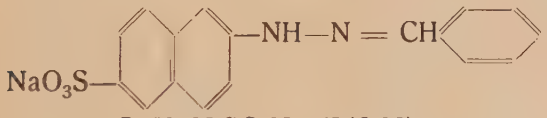
0,6243 Substanz verloren 0,0413 H_2O
also 260,2 (Molekulargewicht d. wasserfreien Subst.)
18,4 = 1 Molekül Wasser.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Subst. 0,3261 gaben N 29,5 ccm = 10,01 % N
17°
724 mm
berechnet: 10,09 % N.

Das Benzaldehyd-2-Naphtylhydrazon-6-sulfosaure Natrium.

Wie das Natriumsalz der 2—6 Säure schwerer in Wasser löslich ist, als das entsprechende Salz der 1—5 Säure, so sind auch die mit aromatischen Aldehyden entstehenden gut kristallisierenden Hydrazone schwerer wasserlöslich wie die der 1—5 Säure, so dass sie meist schon in der Siedehitze auskristallisieren. Das Benzaldehydkondensationsprodukt kristallisiert in kleinen, weissen, rhombischen Blättchen, die auch in heissem Wasser sehr schwer löslich sind.



$C_{17}H_{13}N_2SO_3Na$ (348,28).

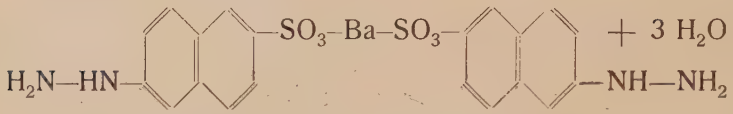
Stickstoffbestimmung:

Angew. Subst. 0,4739 gef. N 33,5 ccm = 7,89 % N
13,5°
720 mm
berechnet: 8,06 % N.

Das Baryumsalz der 2-Naphtylhydrazin 6-sulfosäure.

Es wurde hergestellt durch Neutralisation der Suspension der freien Säure in Wasser mit Barytwasser bei Siedetemperatur. Beim Erkalten kristal-

lisiert es in weissen 6seitigen Blättchen, die auch in heissem Wasser nur schwer löslich sind, mit drei Molekülen Kristallwasser.



$C_{20}H_{18}N_4S_2O_6Ba + 3\ H_2O$ (665,84).

Kristallwasserbestimmung:

0,4842 angew. Subst. verloren 0,0396 H_2O, also
611,84 (Molekulargewicht d. wasserfreien Subst.)
54,4 = 3 Moleküle Kristallwasser.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Subst. 0,366 gef. N 27,6 ccm = 8,41% N
14^0
721 mm
berechnet: 8,40% N.

Das Baryumsalz reagiert in heisser, wässeriger Lösung mit den geringsten Spuren von aromatischen Aldehyden unter Abscheidung der Hydrazone, die meist gelb gefärbt sind und sich in siedendem Wasser nur in sehr grosser Verdünnung lösen, während die Kondensationsprodukte mit aliphatischen Aldehyden zum Teil auch sehr gut auskristallisieren, sich aber beim Erhitzen leicht wieder lösen.

Quantitative Fällungen des Citrals, Zimmtaldehydes und Vanillins mit dem Baryumsalze der 2-6 Säure.

Citronenöl wurde mit einer heissen Lösung des überschüssigen Baryumsalzes unter Zusatz von wenig Alkohol in einer Glasstopfenflasche gut geschüttelt,

erkalten gelassen und ausgeäthert. In den ätherischen Auszügen war durch die üblichen Reagentien und auch durch das Benzidinsalz der 1—5 Säure kein Aldehyd mehr nachzuweisen.

Zimmtaldehyd und Vanillin liessen sich auf dieselbe Art quantitativ fällen.

Es sei noch erwähnt, dass das Nickel und das Cadmiumsalz der 2-Naphtylhydrazin-6-sulfosäure in kaltem Wasser ganz unlöslich sind, und diese Säure daher durch Nickel resp. Cadmiumsalzlösungen quantitativ fällbar ist.

Die 1-Hydrazin-5-naphtoësäure.

Als Ausgangsmaterial diente reines Calciumsalz der 1-Naphtylamin-5-sulfosäure, das aus der technischen Säure nach der oben [1]) bereits angegebenen Methode gewonnen wurde. Die wässrige Lösung des Calciumsalzes wurde dann mit einer Natriumcarbonatlösung bis zur eben beginnenden alkalischen Reaktion versetzt, von dem gebildeten $CaCO_3$ abfiltriert und im Vakuum am Wasserbade vollständig zur Trockne verdampft. Aus dem so erhaltenen reinen Natriumsalze wurde nach den kurzen Angaben des D. R. P. [2]) zuerst die 1-amido-5-naphtoësäure über das Nitril hergestellt. Da die Angaben über die Reinigung des Nitrils und die Verseifung zu der Säure nur sehr knapp und allgemein gehalten sind, musste

---

[1]) vgl. pag. dieser Dissert.
[2]) (Cassella u. Cie.) D. R. P. 92995.

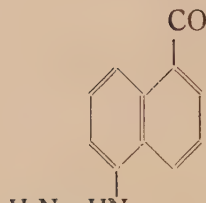
eine prompte Darstellungsmethode erst experimentell gefunden werden und ist diese im folgenden angegeben.

Zur Darstellung des Nitrils wurde das reine Natriumsalz mit 2 Teilen Kaliumcyanid innigst gemischt, das Gemisch durch Trocknen im Vakuum vollständig entwässert und in Portionen von nur je 30 g in Retorten aus schwer schmelzbarem Glase trocken destilliert. Es destilliert ein braunes Öl über, das schon in dem Retortenhalse zum grössten Teile kristallinisch erstarrt. Man löst das Destillat in möglichst wenig heissem Benzol und versetzt mit Ligroïn, wodurch das unreine Nitril als gelbbrauner Körper kristallinisch ausgefällt wird. Zur Reinigung wurde er in Alkohol gelöst, mit Tierkohle einige Zeit gekocht und filtriert. Beim Erkalten, event. Einengen, kristallisiert das Nitril in gelblichen Nadeln rein aus. Der Schmelzpunkt ist 139°. Auch bei dem sorgfältigsten Arbeiten betrug die Ausbeute an reinem Nitril aus 10 g Nafriumsalz nur 1,5 g. Wird das Salzgemisch vor der Destillation nicht sorgfältig getrocknet, oder wird in grösseren Portionen destilliert, so ist die Ausbeute nur ca. halb so gross.

Das Nitril wurde dann mit 60% H_2SO_4 zu der Carbonsäure verseift und zwar am vorteilhaftesten durch 20 Minuten langes Kochen von 1 Th. Nitril mit 30 Th. Säure am Rückflusskühler. Beim Erkalten kristallisiert dann das Sulfat der Amidonaphtoësäure in feinen Nadeln aus, die auf Asbest abgesaugt und mit wenig Wasser nachgewaschen wurden. Die Ausbeute an Sulfat ist fast die theoretische. Um die

freie 1-Amido-5-naphtoësäure zu gewinnen, wurde das Sulfat mit Na_2CO_3 in Lösung gebracht, mit Essigsäure schwach angesäuert und ausgeäthert. Der Äther nimmt die freie Säure auf. Aus heissem Wasser kristallisiert sie in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 210°, welcher mit dem von Cassella und Cie. angegebenen übereinstimmt.

10 g der schwefelsauren Amidonaphtoësäure wurden zur Darstellung der Hydrazinnaphtoësäure mit einer Mischung von 40 g Wasser und 20 g konz. Salzsäure fein angerieben und mit einer Lösung von 3 g $NaNO_2$ bei 0° diazotiert. Die Diazoverbindung scheidet sich in feinen Nädelchen kristallinisch ab. Die Suspension der Diazoverbindung wurde dann bei einer Temperatur von — 10° in eine Lösung von 20 g Zinnchlorür in konz. Salzsäure eingerührt, wobei sich die 1-Hydrazin-5-naphtoësäure gallertartig, jedenfalls als $SnCl_4$-Doppelsalz abscheidet. Durch Waschen konnte die Verbindung von Zinn nicht befreit werden. Es wurde deshalb der Niederschlag am Wasserbade in viel Wasser gelöst, Schwefelwasserstoff eingeleitet und die so entzinnte Lösung im Vakuum bis zur Kristallisation eingedampft, wobei das salzsaure Salz der 1-Hydrazin-5-naphtoësäure in farblosen, sehr feinen, zu Drusen vereinigten Nädelchen auskristallisiert. Durch Umkristallisieren aus heissem Wasser erhält man das Salz rein. Um das freie Hydrazin zu gewinnen, wurde die heisse, wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit der zur Bindung der Salzsäure berechneten Menge $^1/_1$ N KOH versetzt, wodurch das freie Hydrazin sofort kristallinisch vollständig abgeschieden wurde.



$C_{11}H_{10}N_2O_2$ (202,156.)

Es kristallisiert in gelblich gefärbten, länglichen Blättchen, und ist fast unlöslich in Äther, Benzol, Toluol, Ligroïn, Chloroform, schwerlöslich in Wasser, Alkohol und Methanol. Aus Alkohol umkristallisiert schmilzt es bei 217° unter lebhafter Zersetzung.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Subst. 0,2682 gef. N 33 ccm = 13,80% N
12,5°
719 mm
berechnet: 13,89% N.

Die Salze der l-Hydrazin-5-naphtoësäure.

Die Alkalisalze dieser Säure und auch die der alkalischen Erden sind in Wasser sehr leicht löslich, schwerlöslich ist das Zink und Eisensalz, fast unlöslich das Bleisalz und in kaltem Wasser unlöslich das Cadmiumsalz. Es ist also das Hydrazin aus Lösungen durch Cadmium quantitativ fällbar.

Reaktionen des Baryumsalzes der l-Hydrazin-5-naphtoësäure mit Aldehyden und Ketonen.

Da das Baryumsalz, wie erwähnt, in Wasser leicht löslich ist und schwer zur Kristallisation gebracht werden kann, wurde mit einer Lösung des

Baryumsalzes, hergestellt durch Lösen der freien Säure in der berechneten Menge titrierten Barytwassers reagiert. Bei den folgenden Versuchen wurde 1 ccm einer 2% Lösung des Baryumsalzes bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Tropfen resp. zirka 0,05 g des betreffenden Aldehydes oder Ketons geschüttelt. Die Resultate der Reaktionen sind in den folgenden Tabellen festgelegt:

I. Aldehyde.

Name des Aldehydes	Der Niederschlag trat auf	amorph od. kristall.	Farbe	Bemerkungen
Formaldehyd	sofort	krist.	gelblich	—
Acetaldehyd	„	„	farblos	—
Chloralhydrat	„	„	„	—
Propylaldehyd	„	„	gelb	—
Butylaldehyd	„	„	farblos	—
Isobutylaldehyd	„	„	gelb	—
Valeraldehyd	„	„	„	—
Oenanthol	„	„	farblos	—
Crotonaldehyd	„	„	gelb	—
Citral	„	„	„	—
Furfurol	„	„	gelbbraun	—
Benzaldehyd	„	„	weiss	—
Toluylaldehyd-o-	„	„	gelb	—
„ -m-	„	„	„	—
„ -p-	„	„	„	—
Cuminol	„	„	„	—
Anisaldehyd	„	„	„	—
Salicylaldehyd	„	„	„	—

Name des Aldehydes	Der Niederschlag trat auf	amorph od. kristall.	Farbe	Bemerkungen
Protocatechualdehyd	sofort	krist.	gelb	—
Vanillin	„	„	gelblich	sehr schöne Kristallblättch.
Zimmtaldehyd	„	„	gelb	—
Nitrobenzaldehyd-o-	„	„	rotbraun	—
Nitrobenzaldehyd-m-	„	„	dunkelbraun	—
Nitrobenzaldehyd-p-	„	„	hellrot	—

II. Ketone.

Aceton	—	—	—	—
Methyläthylketon	nach einigen Minuten	krist.	farblos	—
Methylpropylketon	„	„	„	—
Methylisopropylketon	„	„	„	—
Methylätylketon	„	„	„	—
Methylhexylketon	—	—	—	Trübung
Diäthylketon	nach einigen Minuten	krist.	farblos	—
Äthylpropylketon	„	„	„	—
Äthylisobutylketon	—	—	—	Trübung
Dipropylketon	—	—	—	—
Acetessigäther	nach einigen Minuten	krist.	farblos	—
Diäthylacetessigäther	—	—	—	—
Pinakolin	—	—	—	—
Mesityloxyd	sofort	krist.	gelb	—
Chloraceton	„	„	„	—
Chloracetessigäther	„	„	rotgelb	—
Acetophenon	—	—	—	Trübung
Aethylphenylketon	—	—	—	—
Benzoylessigäther	—	—	—	Trübung

Name des Ketons	Der Niederschlag trat auf	amorph od. kristall.	Farbe	Bemerkungen
Menthon	—	—	—	—
Fenchon	—	—	—	—
Carvon	—	—	—	—
Pulegon	—	—	—	—
Acetylaceton	nach einigen Minuten	kryst.	farblos	—
Benzoylaceton	„	„	„	—
Acetonylaceton	„	„	„	—

Die Fällungen von Vanillin und Zimmtaldehyd durch das Baryumsalz der 1-Hydrazin-5-naphtoësäure sind quantitativ. Zimmtöl wurde mit einer wässrigen Lösung von etwas mehr als der für das Hydrazon berechneten Menge des Baryumsalzes geschüttelt und nach einiger Zeit von dem entstandenen Niederschlage abfiltriert. In dem Filtrate war dnrch die sehr empfindliche Reaktion mit dem Benzidinsalze der 1-Naphtylhydrazin-5-sulfosäure Zimmtaldehyd nicht mehr nachzuweisen.

Derselbe Versuch wurde mit einer alkoholischen Lösung von Vanillin mit ebenfalls positivem Resultate ausgeführt.

Versuche zur quantitativen Fällung von Dextrose, bei welchen 0,2 Dextrose mit 1,5 Hydrazinnaphtoësäure und 3,0 Natriumacetat in 10 ccm Wasser verschiedene Zeiten und zwar bis zu $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade unter Luftabschluss erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Metallsalzlösungen zu fällen versucht wurde, fielen negativ aus.

Die m-Hydrazinbenzoësäure.

Diese Säure wurde nicht wie *Gries*[1]) und *Röder*[2]) angeben, über das Diazobenzoësulfonsaure Salz dargestellt, sondern einfacher und mit guter Ausbeute durch Reduktion der Diazoverbindung mit salzsaurer Zinnchlorürlösung bei sehr niedriger Temperatur. 10 g m-Amidobenzoësäure wurden mit 20 g konz. Salzsäure und 40 ccm Wasser angerieben und mit einer Lösung von 5 g Natriumnitrit diazotiert, wobei die entstehende Diazoverbindung in Lösung geht. Die Lösung wurde bei einer Temperatur von — 10° in eine Lösung von 33 g $SnCl_2$ in konz. Salzsäure eingetragen, wobei das salzsaure Salz der m-Hydrazinbenzoësäure sofort ausfiel. Aus der Lösung des salzsauren Salzes wurde das freie Hydrazin mit Natriumacetat abgeschieden. Es schmilzt unter Zersetzung bei 186°.

Fällungsversuche der m-Hydrazinbenzoësäure durch anorganische Basen.

Bei diesen Versuchen ergab sich, dass die m-Hydrazinbenzoësäure durch Cadmium und Nickel quantitativ fällbar ist, während die Zink-, Eisen-, Kobalt, und Bleisalze schwer löslich und die Salze der alkalischen Erden sehr leicht wasserlöslich sind.

Versuche zur quantitativen Fällung der Zucker durch die Metallsalze der m-Hydrazinbenzoësäure.

Versuch I. 0,3 Dextrose wurden mit 0,9 Hydrazinbenzoësäure (etwas mehr als 3 Moleküle Hydrazin

[1]) B. 9. 1657.
[2]) Ann. 236, 164.

auf 1 Molekül Dextrose) $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, mit Na_2CO_3 genau neutralisiert und mit den Metallsalzen, die das Hydrazin quantitativ ausfällen, zu fällen versucht. Mit $NiSO_4$ und $CdSO_4$ entstanden starke Niederschläge. Das Filtrat reduzierte *Fehling* in der Kälte nicht, wohl aber beim Kochen.

Versuch II. Wie sub I, nur wurde vor dem Erhitzen neutralisiert, also das Natriumsalz zur Einwirkung gebracht und die Einwirkungsdauer auf eine Stunde ausgedehnt. Das Reaktionsprodukt wurde auf 50 ccm aufgefüllt, mit Bleiacetat versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, zu dem Filtrate überschüssigas $CdSO_4$ hinzugefügt, wieder von dem Niederschlage abfiltriert und endlich das Filtrat vom überschüssigen Cadmium durch Na_2CO_3 befreit. Die so erhaltene farblose Flüssigkeit reduzierte *Fehling* in der Kälte nicht und erst nach längerem Kochen entstand eine minimale Reduktion, die nur noch auf quantitativ kaum mehr nachweisbare Spuren von Dextrose hindeutete.

Versuch III. Wie sub II. unter Zusatz von 1,5 Natriumacetat. Resultat wie bei II.

Bei weiteren Versuchen wurde teils mehr Natriumacetat zugesetzt, teils die Einwirkungszeit bis auf 2 Stunden ausgedehnt, auch wurde die Menge des Hydrazins noch vergrössert, aber immer mit dem nämlichen Erfolge, dass in dem Filtrate Dextrose spurenweise noch nachzuweisen war. Weitere Versuche wurden in dieser Richtung nicht unternommen.

Das Verhalten des p-Nitrobenzyl-thiolcarbaminsäureesters.

Das von *Waters*[1]) angegebene Verhalten dieses Esters gegen Quecksilberchlorid und Bleiacetat, sowie bei der Titration mit $^1/_{10}$ N. KOH konnte ich bestätigen.

Zum eingehenden Studium dieses Verhaltens wurde eine sorgfältige Untersuchung in folgender Weise ausgeführt.

1 g des, nach der Vorschrift von *Waters* hergestellten, Esters wurde in ca. 50 ccm Alkohol gelöst und dann vorsichtig bis zum Eintritt einer dauernden alkalischen Reaktion auf Lackmus mit $^1/_{10}$ N KOH titriert. Es zeigte sich, dass dazu 41 ccm $^1/_{10}$ N KOH notwendig waren (berechnet für 1 Mol. KOH auf 1 Mol. Ester 46 ccm). Die Farbe der Flüssigkeit ging dabei zum Schlusse von farblos in gelb über. Nun wurde nach dem Verdünnen mit 50 ccm Wasser ausgeäthert, wobei die gelbe Farbe der Flüssigkeit wieder verschwand und auch der Äther farblos blieb. Die ätherischen Auszüge mit geschmolzenem Natriumacetat entwässert und im Vakuum verdunstet, hinterliessen einen weissen, kristallinischen Rückstand, der einen schwachen, unangenehmen Geruch besass und in alkoholischer Lösung mit Bleiacetat sofort einen gelben, mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag gab. Mikroskopisch liessen sich zwei verschiedene Kristallformen beobachten. Ich versuchte nun eine Trennung der erhaltenen Körper durch frak-

[1]) Inaug.-Dissert. München 1905.

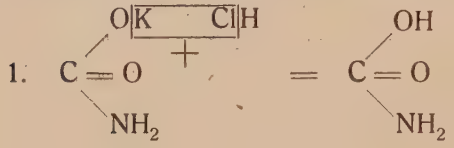
tionierte Kristallisation zu bewirken. Hierbei zeigte, sich, dass aus einer Lösung in wenig siedendem Benzol, beim Erkalten wenig von einem Körper in prismatischen Nadeln ausfiel. Beim Verdunsten der Benzollösung auf ca. das halbe Volumen schieden sich noch einmal geringe Mengen derselben Kristalle ab. Dieser Körper gab, aus Benzol nochmals umkristallisiert, den Schmelzpunkt 142° und reagierte weder mit Blei- noch mit Quecksilbersalzen sofort, es war also wenig von unverändertem Nitroester. Die Mutterlauge vom Nitroester wurde dann weiter verdunstet, wobei nach fast vollständiger Verdunstung des Benzols sich kleine farblose Blättchen abschieden, die zur Reinigung aus Benzol durch Zusatz von wenig Ligroïn umkristallisiert wurden. Dieser Körper gab in alkoholischer Lösung mit Bleiacetat sofort einen gelben Niederschlag. Der Schmelzpunkt lag bei 52°, welchen Schmelzpunkt das p-Nitrobenzylmerkaptan zeigt. Dass es tatsächlich dieser Körper war, ergab eine Stickstoffbestimmung:

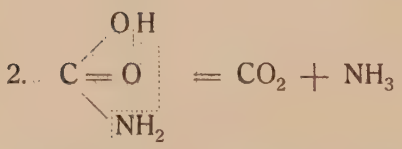
Angew. Subst. 0,2602 gef. N 20 ccm = 8,37% N
18°
718 mm

für das p-Nitrobenzylmerkaptan berechnet: 8,27% N.

Es ist also hierdurch bereits bewiesen, dass bei der Einwirkung von $^1/_{10}$ N.KOH in der Kälte auf den Carbaminthiolsäureester eine fast vollständige Verseifung des Esters unter Bildung von Merkaptan eintritt. Nach der bereits im theoretischen Teile angegebenen Formulierung dieses Vorganges muss sich dabei carbaminsaures Kali bilden, was auch indirekt nachge-

wiesen werden konnte. Zu diesem Zwecke wurde die wässerige Flüssigkeit nach dem Ausäthern mit $^1/_{10}$ N.HCl titriert. Nach jedesmaligem Säurezusatze trat eine saure Reaktion der Flüssigkeit auf, die nur kurze Zeit bestehen blieb, um in eine neutrale überzugehen. Erst nach Zusatz von über 41 ccm $^1/_{10}$ N.HCl (41 ccm KOH verbraucht) blieb eine saure Reaktion der Flüssigkeit bestehen. Die Erscheinungen lassen sich durch folgende Formulierung erklären:





3. $CO_2 + NH_3 + H_2O = NH_4HCO_3$.

Die Gegenwart von saurem Ammonkarbonat konnte nachgewiesen werden. Mit $BaCl_2$ versetzt gab die Lösung in der Kälte keinen Niederschlag, da sich primäres Baryumcarbonat bildete, das dann beim Kochen $BaCO_3$ fallen liess.

1. $2NH_4HCO_3 + BaCl_2 = BaH_2(CO_3)_2 + 2NH_4Cl$
2. $BaH_2(CO_3)_2 = BaCO_3 + CO_2 + H_2O$.

Zum Nachweise des Ammonsalzes wurde das Filtrat vom $BaCO_3$ mit KOH übersättigt und destilliert. Das Destillat roch nach Ammoniak, bräunte Curcumapapier und gab mit Nesslers Reagens eine starke Ammoniakreaktion.

Kondensationsversuche des p-Nitrobenzylmerkaptans mit Aldehyden und Ketonen.

Die Darstellung des Merkaptans resp. Zinkmerkaptides verlief glatt nach der Vorschrift von *Waters.*[1]) Aus absolutem Alkohol umkristallisiert gab das Merkaptan den von W. angegebenen Schmp. v. 52—53°.

Um nachweisen zu können ob das Merkaptan von überschüssigem Aldehyd oder Keton quantitativ gebunden wird, war es notwendig eine einfache und empfindliche Reaktion auf das Merkaptan selbst aufzufinden. Als solche ergab sich die Gelbfärbung einer Lösung des Merkaptans mit KOH oder die Abscheidung des gelben Bleimerkaptides auf Zusatz von Bleiacetatlösung. 0,001 Merkaptan in 20 ccm Wasser gaben letztere Reaktion noch deutlich. Von einer Verwendung des KOH zum Nachweise des Merkaptans musste abgesehen werden, da, wie sich herausstellte, die Kondensationsprodukte durch KOH teilweise verseift wurden.

Die Kondensationen wurden nun in folgender Weise ausgeführt:

Versuchsbedingungen I. 1 ccm einer 4% Lösung von Zinkmerkaptid in mit Salzsäuregas gesättigtem absolutem Alkohol wurde nach Zusatz von 10 Tropfen, oder 0,5 g des Aldehydes oder Ketons 10 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Versuchsbedingungen II. Wie sub I jedoch wurde noch 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt.

Versuchsbedingungen III. Wie sub II unter Zusatz von Zinkchlorid als Kondensationsmittel.

---

[1]) Inaug.-Dissert. München 1905.

Zum Nachweise des ev. unverändert gebliebenen Merkaptans wurde das Reaktionsprodukt nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeäthert, die abgegossene ätherische Lösung durch Schütteln mit einer cc. Natriumbicarbonatlösung entsäuert und dann nach noch-

I. Aldehyde.

Name des Aldehydes	Versuchsbedingungen I, II od. III	Ob quant. Reaktion ertolgt, d. h. ob Merkaptan nicht mehr nachzuweisen war. Die Reaktion verlief:
Formaldehyd	I	quantitativ
Acetaldehyd	„	„
Chloralhydrat	„	„
Propylaldehyd	„	„
Butylaldehyd	„	„
Isobutylaldehyd	„	„
Valeraldehyd	„	„
Oenanthol	„	„
Citral	„	„
Crotonaldehyd	„	„
Furfurol	„	„
Benzaldehyd	„	„
Toluylaldehyd-o-	„	„
„ -m-	„	„
„ -p-	„	„
Cuminol	„	„
Anisaldehyd	„	„
Salicylaldehyd	„	„
Protocatechualdehyd	„	„

Name des Aldehydes	Versuchs-bedingungen I, II od. III	Ob quant. Reaktion erfolgt, d. h. ob Merkaptan nicht mehr nachzuweisen war Die Reaktion verlief:
Vanillin	I	quantitativ
Zimmtaldehyd	„	„
Nitrobenzaldehyd-o-	„	„
„ -m-	„	„
„ -p-	„	„

II. Ketone.

Aceton	I.	quantitativ
Methyläthyl-Keton	II.	„
Methylpropyl-Keton	I.	„
Methylisopropyl-Keton	II.	„
Methylbutyl-Keton	III.	„
Methylisobutyl-Keton	III.	nicht quantitativ
Methylhexyl-Keton	III.	quantitativ
Diäthyl-Keton	II.	„
Äthylpropyl-Keton	II.	„
Äthylisobutyl-Keton	III.	nicht quantitativ
Dipropyl-Keton	III.	quantitativ
Acetessigäther	I.	„
Diäthylacetessigäther	III.	nicht quantitativ
Acetbernsteinsäure-diäthylester	I.	quantitativ
Pinakolin	III.	„
Mesityloxyd	I.	„
Phoron	I.	„
Chloraceton	I.	„

Name des Ketons	Versuchs-bedingungen I, II od. III	Ob quant. Reaktion erfolgt, d. h. ob Merkaptan nicht mehr nachzuweisen war. Die Reaktion verlief:
Chloracetessigäther	I.	quantitativ
Benzylidenaceton	„	„
Dibenzylidenaceton	„	„
Benzophenon	„	„
Michlers Keton	„	„
Acetophenon	„	„
Äthylphenyl-Keton	„	„
Pentadezylparatolylketon	III.	keine Reaktion
Benzoylessigäther	I.	quantitativ
Japankampfer	III.	keine Reaktion
Menthon	I.	quantitativ
Fenchon	„	„
Carvon	„	„
Pulegon	„	„
Xanthon	III.	„
Dimethylpyrondicarbonsaures Aethyl	„	nicht quantitativ
Dimethylpyron	„	„
Acetylaceton	I.	quantitativ
Benzoylaceton	„	„
Acetonylaceton	„	„
Diacetbernsteinsaures Aethyl	III.	nicht quantitativ

maligem Abgiessen von der $NaHCO_3$-Lösung mit Bleiacetatlösung und wenig Alkohol geschüttelt. War

noch unverändertes Merkaptan zugegen, so schied sich hierbei sofort die gelbe Bleiverbindung ab.

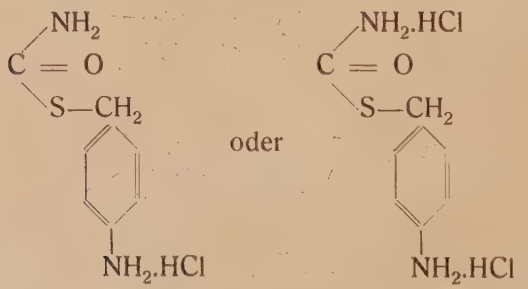
Häufig schieden sich bei den in den Tabellen aufgeführten Versuchen die Kondensationsprodukte schon aus dem salzsauren Alkohol gut kristallisiert ab, meistens aber beim Verdünnen mit Wasser.

Der p-Amidobenzylthiolcarbaminsäureester.

Ausgangsmaterial war reines p-Nitrobenzylchlorid, aus welchem nach *Waters*[1]) der p-Nitrobenzylthiolcarbaminsäureester (Schmp. 142°) hergestellt wurde. Der Nitroester wurde in Eisessig, welcher bei 0° mit trocknem Salzsäuregas gesättigt war, gelöst und zwar 5 g Ester in 120 ccm Eisessig. In die Lösung trug ich dann unter Eiskühlung so lange Zinkstaub in kleinen Portionen ein, bis eine Probe die charakteristische Reaktion des Nitroesters, eine Gelbfärbung beim Übersättigen mit KOH, nicht mehr gab. Bei dem Eintragen des Zinkstaubes darf die Temperatur der Lösung + 10° nicht überschreiten. Es sind für 5 g Ester ca. 8 g eines 80% Zinkstaubes erforderlich. Hierauf setzt man einen grossen Überschuss von kristall. Natriumacetat zu, wodurch der p-Amidobenzylthiolcarbaminsäureester zum grössten Teile abgeschieden wird. Dann wurde das Gemisch wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Auszüge, die noch viel Essigsäure enthalten, durch Ausschütteln mit einer konz. $NaHCO_3$-lösung neutralisiert und mit geschmolzenem Natriumacetat getrocknet. In

[1]) Inaug.-Dissert. München 1905.

den filtrierten Ätherauszug wurde gut getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet, wobei sich das salzsaure Salz des p-Amidobenzylthiolcarbaminsäureesters sofort in gelblichen Kristallblättchen abschied. Man saugt ab und wäscht mit einer Mischung von absolut. Alkohol und Äther zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure. Das salzsaure Salz des Esters ist leicht löslich in Wasser, schwerlöslich in 90% Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol und Äther. Die Analyse des gereinigten Körpers zeigte, dass er, wenn auch kristallinisch einheitlich aussehend, keine konstante Zusammensetzung hat, sondern dass immer neben einem Salze mit einem Moleküle HCl auch ein solches mit 2 Molekülen HCl entsteht, indem sich höchstwahrscheinlich das 2. Molekül HCl an die NH_2-Gruppe der Carbaminthiolsäure anlagert.



$C_8H_{10}N_2OS.HCl$ (218,67) $C_8H_{10}N_2OS.2\,HCl$ (255,12)

Das salzsaure Salz, mehrmals in Wasser gelöst, durch Einleiten von HCl wieder ausgefällt und mit Alkohol-Äther bis zum Verschwinden der sauren Reaktion in der Waschflüssigkeit gewaschen, gab folgende Analysen:

Stickstoffbestimmung:

1. Angew. Subst. 0,4068 gef. N 39,2 ccm = 10,38% N
   22,5°
   724,5 mm

2. Angew. Subst. 0,3016 gef. N 29,2 ccm = 10,47% N
   21°
   724 mm

berechnet für ein Salz mit 1 Mol. HCl = 12,84% N
„ „ „ „ „ 2 „ „ „ = 10,96% N

Chlorbestimmung nach Carius:

Angew. Subst 0,163 gef. AgCl 0,1562 = 23,7% Cl
berechnet für ein Salz mit 1 Mol. HCl: 16,21% Cl
„ „ „ „ „ 2 „ „ 28,57% Cl

Das salzsaure Salz des Esters mehrmals in Alkohol in der Wärme gelöst und durch Zusatz von wenig Äther kristallinisch wieder ausgefällt, gab folgende Analyse:

Stickstoffbestimmung:

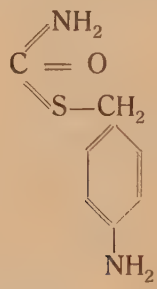
Angew. Subst. 0,206 gef. N 23,2 ccm = 12,08% N
22°
721 mm

Chlorbestimmung nach Carius:

Angew. Subst. 0,128 gef. AgCl 0,0944 = 18,30% Cl.

Es wurde nun versucht den freien p-Amidobenzylthiolcarbaminsäureester analysenrein darzustellen, was auf folgende Weise gelang: Der konz. wässerigen Lösung des salzsauren Esters setzt man eine konz.

$NaHCO_3$-lösung bis zur alkalischen Reaktion zu, wobei sich der freie Ester reichlich in Form von farblosen, kleinkristallinischen Blättchen abscheidet. Durch Einstellen in eine Kältemischung wird die Abscheidung vollständiger. Es wird nun abgesaugt, zur Reinigung nochmals in Äther gelöst und aus der ätherischen Lösung wiederum durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas das salzsaure Salz abgeschieden, aus welchem, wie oben angegeben, die Base gewonnen wird. Von etwa anhaftendem Chlornatrium und Natriumbicarbonat wird die freie Base durch gutes Nachwaschen mit kaltem Wasser befreit. Der so erhaltene freie p-Amidobenzylthiolcarbaminsäureester gab über H_2SO_4 bei Lichtabschluss getrocknet, folgende Werte für Stickstoff:



$C_8H_{10}N_2SO$ (182,21)

berechnet: 15,41 % N

Angew. Subst. 0,2111 gef. N 29,5 ccm = 15,23 % N
20°
725 mm

Der p-Amidobenzylthiolcarcaminsäureester schmilzt bei 126—127°, ist in Methanol, Alkohol, Äther, Aceton leicht, in Wasser, Chloroform, Benzol, Toluol schwerlöslich und so gut wie unlöslich in Ligroïn und Petroläther. Aus heissem Benzol lässt er sich gut umkri-

stallisieren und ergibt dann denselben Schmelzpunkt wie der nach der obigen Methode gereinigte. Dem Lichte ausgesetzt, färbt er sich schnell gelb.

Verhalten des p-Amidobenzylthiolcarbaminsäureesters.

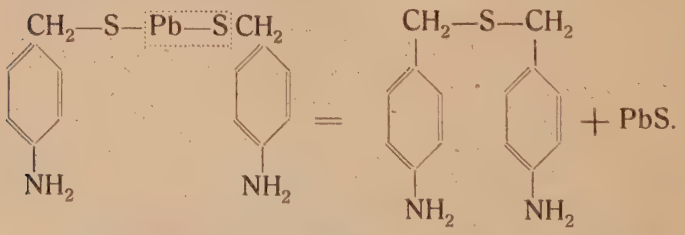
Er zeigte ein dem Nitroester ähnliches Verhalten. Eine alkoholische Lösung blieb auf Zusatz von Quecksilberchlorid oder Bleiacetatlösung kurze Zeit klar, bald entstand eine Trübung und endlich schied sich mit $HgCl_2$ ein weisser, mit $Pb(CH_3COO)_2$ ein gelber Niederschlag ab. Beim Stehen wurde der gelbe Bleiniederschlag nach einiger Zeit schwarz; schneller erfolgte diese Umwandlung beim Erhitzen der Flüssigkeit. Der entstehende schwarze Körper konnte als Schwefelblei identifiziert werden. Bei der Titration einer alkoholischen Lösung mit $^1/_{10}$ N KOH beobachtete ich dieselben Erscheinungen, wie bei dem Nitro-Ester und versuchte ich deshalb auf diese Weise das p-Amidobenzylmerkaptan herzustellen.

Versuche zur Darstellung des p-Amidobenzylmerkaptans.

Der Ester wurde, wie bei der Verseifung des Nitro-Esters zu p-Nitrobenzylmerkaptan angegeben, mit $^1/_{10}$ N KOH in der Kälte behandelt, unter sorgfältiger Vermeidung eines Überschusses von KOH, und dann die trübe, wässrig-alkoholische Lösung ausgeäthert. Der ätherische Auszug gab mit einer Bleiacetatlösung sofort einen gelben Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit dunkel färbte und bald schwarzes Schwefelblei abschied. Wurde die ätherische Lösung im Vakuum verdunstet, so blieb ein schwach gelb

gefärbtes Öl zurück, das in alkoholischer Lösung die Bleireaktion, wenn sofort angestellt, noch gab, nach kurzem Stehen sich aber stärker gelb färbte und dann nicht mehr mit Blei, wohl aber mit Quecksilberchlorid unter Abscheidung eines gelben Körpers reagierte. Behandelt man den öligen Körper mit konz. HCl, so entstand ein gelbliches, in feinen Nädelchen kristallisierendes Chlorhydrat unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoff, beim Behandeln mit verdünnter HCl eine Lösung, die nach kurzer Zeit ebenfalls H_2S entwickelte und dann das gelbliche kristallinische Chlorhydrat fallen liess. Schied man aus der Lösung des Chlorhydrats durch Sodazusatz die freie Base ab, so gab ihre ätherische Lösung mit Bleiacetat keine Reaktion mehr.

Diesen Erscheinungen nach muss man annehmen, dass bei der Verseifung des p-Amidobenzylthiolcarbaminsäureesters mit $^1/_{10}$ N KOH das p-Amidobenzylmerkaptan entsteht, das mit Bleiacetat das gelbe Bleimerkaptid bildet, welches aber unbeständig ist und unter Abspaltung von Schwefelblei höchstwahrscheinlich das p-Diamidobenzylsulfid bildet.



Auch das freie p-Amidobenzylmerkaptan ist, vor allem bei Gegenwart von Säuren, ganz unbeständig und spaltet H_2S ab, wobei ebenfalls die Bildung des

beständigen p-Diamidobenzylsulfides anzunehmen ist. Eine Reinigung und Identifizierung des letzteren war für meine Arbeit belanglos.

Die weiteren Versuche zur Darstellung des p-Amidobenzylmerkaptans ergaben im Wesentlichen dieselben Resultate.

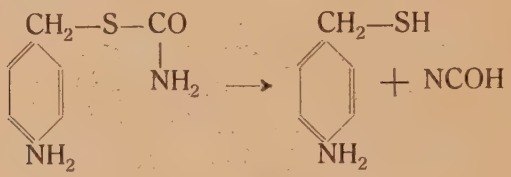
Das p-Nitrobenzylmerkaptan hat *Waters*[1]) über das p-Nitrobenzylzinkmerkaptid dargestellt. Ich versuchte nun eine analoge Darstellung der Amidoverbindung und erhitzte zu diesem Zwecke eine alkoholische Lösung des p-Amidobenzylthiolcarbaminsäureesters mit einer alkoholischen Lösung der berechneten Menge Zinkacetat $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade. Hierbei schied die anfangs klare Lösung einen schwach gelb gefärbten, amorphen Körper ab, der abgesaugt, mit Alkohol und Wasser gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet wurde. Den analogen Vorgängen bei dem Nitro-Ester entsprechend, musste sich das p-Amidobenzylzinkmerkaptid gebildet haben und es wurde nun versucht daraus durch Säurezusatz das Merkaptan abzuscheiden, was auch hier nur bedingungsweise gelang, da ebenfalls eine Zersetzung des unbeständigen Merkaptans unter H_2S-entwicklung eintrat.

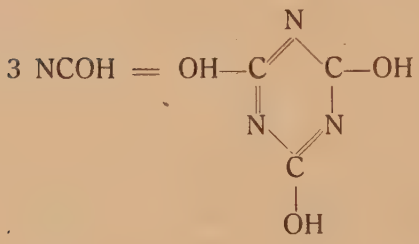
Bei dem Versuche der Destillation des Esters zum Zwecke der Darstellung des Merkaptans trat bei ca. 150—170° ein lebhaftes Sieden des geschmolzenen Esters unter Zersetzung ein. Nach dem Erkalten blieb ein zähes Öl zurück, das mit absolutem Alkohol

---

[1]) Inaug.-Dissert. München 1905.

behandelt, einen weissen Körper, der durch die $CuSO_4$ —NH_3 Reaktion als Cyanursäure identifiziert wurde, abschied, während das unbeständige Merkaptan in Lösung ging.





Ergebnisse der Arbeit.

I. Das Benzidinsalz der 1-Naphtylhydrazin-5-sulfosäure ist ein sicheres Fällungsreagens auf Aldehyde zu deren Unterscheidung von Ketonen und kann zur Identifizierung der Aldehyde des „Deutschen Arzneibuches“ dienen.

II. Das Baryumsalz der 2-Naphtylhydrazin-6-sulfosäure eignet sich vorzüglich zur quantitativen Abscheidung aromatischer Aldehyde und zu deren qualitativen Unterscheidung von aliphatischen Aldehyden.

III. Das p-Nitrobenzylmerkaptan ist ein gutes Reagens und Abscheidungsmittel für Aldehyde und Ketone.

IV. Das Baryumsalz der 1-Hydrazin-5-naphtoësäure gibt mit allen Aldehyden bei gewöhnlicher Temperatur leicht Kondensationsprodukte und kann zur quantitativen Abscheidung von aromatischen Aldehyden dienen.

V. Die m-Hydrazinbenzoësäure resp. deren Cadmium und Bleisalz eignet sich zur quantitativen Abscheidung der Dextrose.

VI. Die Carbaminthiolsäureester werden durch $^1/_{10}$ N. KOH bei gewöhnlicher Temperatur zu Merkaptanen und carbaminsaurem Kali verseift.

VII. Das p-Amidobenzylmerkaptan, das in Lösung durch seine Reaktionen nachgewiesen wurde, ist ein ganz unbeständiger Körper.

Lebenslauf.

Ich, Alfred Schaeffer, Sohn des zu Branitz, Ober-Schlesien verstorbenen Kaufmanns J. Schaeffer, wurde am 8. April 1879 zu Branitz, Ob.-Schlesien geboren.

Nach dem Besuch der Gymnasien zu Leobschütz und Ratibor und dem am 3. April 1895 in Ratibor bestandenen Einjährigen-Examen trat ich am 12. Juli 1895 in die Apotheke zu Rybnik, Ober-Schlesien als Lehrling ein und konditionierte nach Ablegung der pharmazeutischen Gehilfenprüfung in Gera R. j. L. am 27. September 1898, 3 Jahre in verschiedenen Apotheken.

Im Oktober 1901 bezog ich die Universität München und bestand daselbst das pharmazeutische Staatsexamen am 8. Juni 1903.

Seitdem widmete ich mich dem Studium der Chemie am Laboratorium für angewandte Chemie der Universität, woselbst auch die vorliegende Arbeit unter Leitung von Herrn Dr. Pfyl ausgeführt wurde.

Während meiner Studienzeit hörte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten: *von Baeyer, Hilger, Paul, Willstätter, Hoffmann, Goebel, Giesenhagen, Röntgen, Neumayer.*

München am 5. März 1906.